

**Ruthenium- und Cobalt-basierte
Funktionsmoleküle für die Metallabscheidung aus
der Gasphase und Redoxcarbonylierung von
Nitroaromaten**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
(Hochschulkennziffer: 1180)

vorgelegt von

Henrik Schumann (M.Sc.)

aus Weilburg

Marburg (Lahn) 2019

Die vorliegende Dissertation entstand im Zeitraum von November 2015 bis Dezember 2018 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg (Hochschulkennziffer: 1180) als Dissertation angenommen am: 23.01.2019

Erstgutachter: Prof. Dr. Jörg Sundermeyer

Zweitgutachter: Prof. Dr. Andreas Seubert

Tag der mündlichen Prüfung: 31.01.2019

*„Unser Leben ist so sinnvoll, so ausgefüllt und großartig, wie wir selbst es gestalten.
Und wir können es wirklich großartig gestalten.“*

RICHARD DAWKINS, *Der Gotteswahn* (Ullstein Verlag, Berlin, 2007, S. 500)

I. Danksagung

Ich danke Prof. Dr. Jörg Sundermeyer für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, für die interessante und abwechslungsreiche Themenstellung und für das entgegengebrachte Vertrauen in meine Fähigkeiten in Bezug auf die Bearbeitung der Drittmittelprojekte.

Ich danke Prof. Dr. Andreas Seubert für die Übernahme des Zweitgutachtens, sowie Prof. Dr. Michael Gottfried für die Teilnahme an der Prüfungskommission.

Mein Dank geht an die aktuellen und ehemaligen Mitglieder der Arbeitsgruppe, welche alle auf ihre jeweilige Art und Weise für eine gute Atmosphäre und ein positives Miteinander gesorgt haben. Dabei danke ich besonders Lisa Hamel, welche sich seit Beginn meiner Masterarbeit unermüdlich um alle jene Dinge in der Gruppe kümmert, welche die eigentliche Arbeit erst möglich machen. Danke für das Trocknen der Lösungsmittel, für die Bestellungen von Chemikalien und Verbrauchsmaterialien, für die Wartung und Reparatur der Geräte, für das Messen der TGA-Experimente und für die immerwährende, sofortige Hilfsbereitschaft bei allen Fragestellungen.

Ein großer Dank gebührt meinen fleißigen Korrekturlesern Dr. Susanne Pulz, Marius Klein, Sebastian Ullrich, Tobias Vollgraf, Dr. Alexander Venker, Jasmin Quentin und Daniel Weber. Ich danke euch für die guten Ideen und hilfreichen Diskussionen.

Marius Hoffmann danke für die gute und verlässliche Zusammenarbeit im Laboralltag sowie für die vielen netten Momente, die man in einer Box über die ganzen Jahre erlebt. Susi danke ich für die gute Zusammenarbeit im Rahmen der Drittmittelprojekte und für die stets hilfreichen Diskussionen sowie für das Messen der TGA-Experimente. Auch danke ich Alex für die Hilfsbereitschaft bei allen Problemen und Fragestellungen rund um die Einkristallstrukturanalyse sowie Jannick für das Messen einiger TGA-Experimente.

Bei Marius Klein, Marius Hoffmann („too many Marius“) und Igor Müller möchte ich mich nochmals für die tolle Zeit und die vielen erlebnisreichen Stunden während der einwöchigen ICOMC in Florenz bedanken.

Den Mitarbeitern aller in Anspruch genommenen Serviceabteilungen am Fachbereich Chemie danke ich für das Durchführen der vielen Messungen und für die Bereitschaft auch schwierigere Anfragen zu realisieren.

Aus dieser Arbeit gingen die Bachelorarbeiten von Tobias Hensel, Matthias Schmitt und Marvin Szabo hervor. Euch, sowie auch meinen Vertiefungsstudenten Alexander Lange, Florian Fillsack, Roman-Malte Richter und erneut Matthias Schmitt danke ich für den Beitrag, den ihr zu dieser Arbeit geleistet habt. Ich hoffe, dass ihr in eurer Zeit bei mir einiges gelernt habt und ich für euren weiteren Weg möglichst viel mitgeben konnte.

Abschließend spreche ich den größten Dank an meine Familie aus. Diesen möchte ich insbesondere an meine Eltern richten, die mir mein Studium und somit auch die Promotion erst ermöglichten. Danke für eure Unterstützung und euer Vertrauen in allen diesen Jahren. Meiner Freundin Sophie danke ich für die schöne Zeit außerhalb der Uni, aber auch für die mentale Unterstützung während des Studiums und der Promotion.

II. Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel

**Ruthenium- und Cobalt-basierte
Funktionsmoleküle für die Metallabscheidung aus
der Gasphase und Redoxcarbonylierung von
Nitroaromaten**

selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt sowie alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet habe.

Diese Dissertation wurde in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs eingereicht und hat ebenfalls noch keinen anderen Prüfungszwecken gedient.

Marburg, den 18.12.2019

Unterschrift

III. Bereits veröffentlichte Teile dieser Arbeit

Wissenschaftliche Zeitschriftenartikel

Volatile Homoleptic Guanidinato Ligand Complexes Incorporating two Hydrazine Units in their Backbone.

H. Schumann, S. E. Pulz, K. Schlechter, L. H. Finger, A. Venker, J. Sundermeyer

Status: *einzureichendes Manuskript*

Juglophen: A Salphen-like Non-Innocent Tetradentate Naphthoquinoneimine Ligand

H. Schumann, M. Klein, C. Prinzisky, J. Sundermeyer

Status: *einzureichendes Manuskript*

Poster

Volatile Cobalt and Ruthenium Complexes Containing Hydrazine Units in their Backbone

H. Schumann, S. E. Pulz, W. Schorn, J. Sundermeyer – Department of Chemistry and Material Science, Philipps-Universität Marburg, *Mittelhessischer Materialforschungstag 2017*, Gießen, 28.06.2017.

Volatile Homoleptic Guanidinato Ligand Complexes Incorporating two Hydrazine Units in their Backbone

H. Schumann, S. E. Pulz, K. Schlechter, L. H. Finger, A. Venker and J. Sundermeyer

– Department of Chemistry and Material Science, Philipps-Universität Marburg,

28th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC) 2018, Florenz (Italien), 15.–20.07.2018

Patentanmeldungen und Erfindungsmeldungen

Synthese und thermische Charakterisierung von Verbindungen des Typs (Aren)Ru(DAD/Hydrazon) für ALD- und CVD-Prozesse.

N. Rau, H. Schumann, J. Sundermeyer. EP-Anmeldenummer: 18186142.8

Patentinhaber: UMICORE AG & Co. KG

Synthese und Anwendung neuartiger, flüchtiger Rutheniumkomplexe des Typs (Aren)RuX(N~N) mit Aren = para-Cymol, Benzol, N~N(-) = anionischer Guanidinato-Ligand oder Amidinato-Ligand und X = Cl, Me, Et, H.

H. Schumann, J. Sundermeyer

Status: *als Erfindungsmeldung eingereicht.*

Synthese flüchtiger Ruthenium-Komplexe des Typs [(aren)RuX(hydra)] mit H-hydra = Acetondimethylhydrazon, X = Cl, Methyl, H und von Hydra-Verbindungen anderer Metalle.

H. Schumann, J. Sundermeyer

Status: *als Erfindungsmeldung eingereicht.*

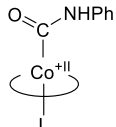
IV. Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetyl, -COCH ₃
acac	Acetylacetonat
ALD	Atomlagenabscheidung (engl. <i>atomic layer deposition</i>)
Ar	Aryl
bbmp	(<i>tert</i> -Butylamino)(<i>tert</i> -butylimino)dimethylphosphoran
bdma	<i>N,N'</i> -Bisdimethylaminoacetamidinat
bdmf	<i>N,N'</i> -Bisdimethylaminoformamidinat
bdmg	<i>N,N'</i> -Bisdimethylamino- <i>N''</i> -dimethylguanidinat
ber.	berechnet
bidmg	<i>N,N'</i> -Bis- <i>iso</i> -propylamino- <i>N''</i> -dimethylguanidinat
bima	<i>N,N'</i> -Bis- <i>iso</i> -propylaminoacetamidinat
bidmg	<i>N,N'</i> -Bis- <i>iso</i> -propylamino- <i>N''</i> -dimethylguanidinat
Bn	Benzyl, -CH ₂ C ₆ H ₅
bzw.	beziehungsweise
c	Konzentration [mol/L]
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
Cp	Cyclopentadien
Cp*	Pentamethylcyclopentadien
CVD	chemische Gasphasenabscheidung (engl. <i>chemical vapour deposition</i>)
δ	chemische Verschiebung [ppm]
dabbh	2,6-Diacetoxybenzol-bis(benzoylhydrazin)
dabhh	Diacetoxybenzyl-bis(heptansäurehydrazin)
dama	<i>N</i> -Dimethylamino- <i>N'</i> -methylacetamidinat
dapa	<i>N</i> -Dimethylamino- <i>N'</i> - <i>iso</i> -propylacetamidinat
dapbh	2,6-Diacetylpyridin-bis(benzoylhydrazin)
datg	<i>N</i> -Dimethylamino- <i>N',N''</i> -trimethylguanidinat
dipic	Dipicolinat (Pyridin-2,6-dicarbonsäure als dianionischer Ligand)
dmdpa	<i>N</i> -Dimethylamino- <i>N'</i> -dimethylphosphinoamidrazon
dmfa	<i>N,N'</i> -Dimethylformamidinat
DAD	Diazadien
DCM	Dichlormethan
DMDP	2,4-Dimethylpentadienyl
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPU	<i>N,N'</i> -Diphenylharnstoff (engl. <i>N,N'</i> - <i>Diphenylurea</i>)
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl. <i>differential scanning calorimetry</i>)
E	Ebene

EI	Elektronenstoßionisation (engl. <i>electron impact</i>)
EPR	Elektronenspinresonanzspektroskopie (engl. <i>electron paramagnetic resonance</i>)
ESI	Elektronensprayionisation
Et	Ethyl, -C ₂ H ₅
eV	Elektronenvolt (1 eV \approx 1.602 · 10 ⁻¹⁹ Joule)
exc.	Überschuss (engl. <i>excess</i>)
Fa.	Firma
FD	Feld-Desorption Ionisation
FID	Flammenionisationsdetektor
FV	Feinvakuum
G	Giga
GC	Gaschromatographie
g(iso)	isotroper gyromagnetischer Faktor (auch: LANDÉ-Faktor)
h	Stunde(n)
hfac	Hexafluoroacetylacetonat (als monoanionischer Ligand)
hm _{ds}	Hexamethyldisilazanid
HR	Hochauflösung/ hochaufgelöst (engl. <i>high resolution</i>)
+/- I	positiver/negativer induktiver Effekt
i. d. R.	in der Regel
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl
I	Stromstärke [A]
IR	Infrarot
ISTD	interner Standard
L	Ligand
LIFDI	flüssig injizierte FD (engl. <i>liquid injection field desorption ionization</i>)
M	Molarität [mol/L]
m	Masse [g]
[M]	koordinativ abgesättigtes Metallzentrum
MDI	Methylendiphenyldiisocyanat
mdma	<i>N</i> -Dimethylaminoacetamidrazon
Me	Methyl, -CH ₃
^{Me} Cp	Monomethylcyclopentadienyl
mmaf	<i>N</i> -Methyl- <i>N'</i> -(methylaminomethylen)formimidamid
MOCVD	metallorganische-CVD (engl. <i>metalorganic chemical vapour deposition</i>)
MPC	Methyl- <i>N</i> -phenylcarbammat
MS	Massenspektrometrie
n. b.	nicht bestimmbar
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>)
<i>o</i>	<i>ortho</i> (-Position)
Ω	Ohm
<i>p</i>	<i>para</i> (-Position)
vi	

PFBS	Perfluorbutansulfonsäure
Ph	Phenyl, -C ₆ H ₅
phen	1,10-Phenanthrolin
pic	Pikolinato (Pyridin-2-carbonsäure als monoanionischer Ligand)
PS	Polystyrol
PVC	Polyvinylchlorid
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung (engl. <i>physical vapour deposition</i>)
q	quartär
RPD	Röntgenpulverdiffraktometrie
RT	Raumtemperatur
S	Selektivität [%]
Salen	<i>N,N'</i> -Ethylen-bis(salicylimin)
Salphen	<i>N,N'</i> - <i>ortho</i> -Phenylen-bis(salicylimin)
Salnaphen	<i>N,N'</i> -1,3-Naphthalin-bis(salicylimin)
SDTA	simultane Differenz-Thermoanalyse
teama	<i>N-tert</i> -butyl- <i>N'</i> -ethylacetamidinat
tedmg	<i>N-tert</i> -butylamino- <i>N'</i> -ethylamino- <i>N''</i> -dimethylguanidinat
T	Temperatur [°C]
T _D	Zersetzungspunkt [°C]
T _M	Schmelzpunkt [°C]
T _{MA}	Temperatur, bei welcher der maximale Abbau (MA) vorliegt [°C]
t	Zeit [s]
t _R	Retentionszeit [min]
TDI	Toluol-2,4-diisocyanat
Tf	Triflylgruppe, -OSO ₂ CF ₃
TGA	thermogravimetrische Analyse
thd	2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandion
THF	Tetrahydrofuran
THT	Tetrahydrothiophen
TMS	Trimethylsilyl, -SiMe ₃
TON	katalytische Produktivität (engl. <i>turnover number</i>)
TOF	Wechselzahl (engl. <i>turnover frequency</i>)
Ts	Tosyl, -SO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃
U	Umsatz [%]
UV	Ultraviolett
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl [cm ⁻¹]
VE	Valenzelektronen
vgl.	vergleiche
Vis	sichtbarer Bereich (engl. <i>visible</i>)
ω	Massenanteil (Gewichtsprozent) [%]
X	monoanionischer Substituent

V. Formatierungskonventionen und Erläuterungen

1, 2, 3...	Fortlaufende Nummerierung für Verbindungen
I, II, III...	Fortlaufende Nummerierung für Übergangszustände
a, b, c...	Fortlaufende Nummerierung für Komplexe bei der Diskussion von Katalysezyklen
[1], [2–4] ...	Literaturverweise
KAPITÄLCHEN	Personen und Firmen
<i>kursiv</i>	fremdsprachige Begriffe
THF, thf	nicht koordinierte Lösungsmittelmoleküle werden mit Großbuchstaben angegeben, koordinierte mit Kleinbuchstaben
Hbdmg, H ₂ Salen	Bei Neutralliganden erfolgt die Angabe der aciden Protonen in Form vorangestellter H _n (n = Anzahl der Protonen) vor der Bezeichnung/Abkürzung des Liganden.
	Vereinfachte Darstellung von Cobalt-Komplexen in Kapitel 2 dieser Arbeit. Der jeweilige anionische Chelatligand ist elliptisch dargestellt, weitere koordinierende Neutralliganden werden mit L bezeichnet.

Kristallstrukturen sind im Allgemeinen in einer ellipsoiden Darstellung mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Der Übersichtlichkeit halber werden kohlenstoffgebundene Protonen nicht abgebildet. Auch auf die Abbildung von Fehlordnungen und nicht koordinierenden Lösungsmitteln wurde verzichtet.

Die Kaliumverbindungen der hydrazinbasierten Liganden werden in Abbildungen immer so dargestellt, dass sich das Kaliumatom direkt an jenem Stickstoffatom befindet, welches in den Abbildungen der Neutralverbindungen als protoniert gezeigt wurde. Die Koordinationszahl des Kaliums wird grundsätzlich höher eingeschätzt.

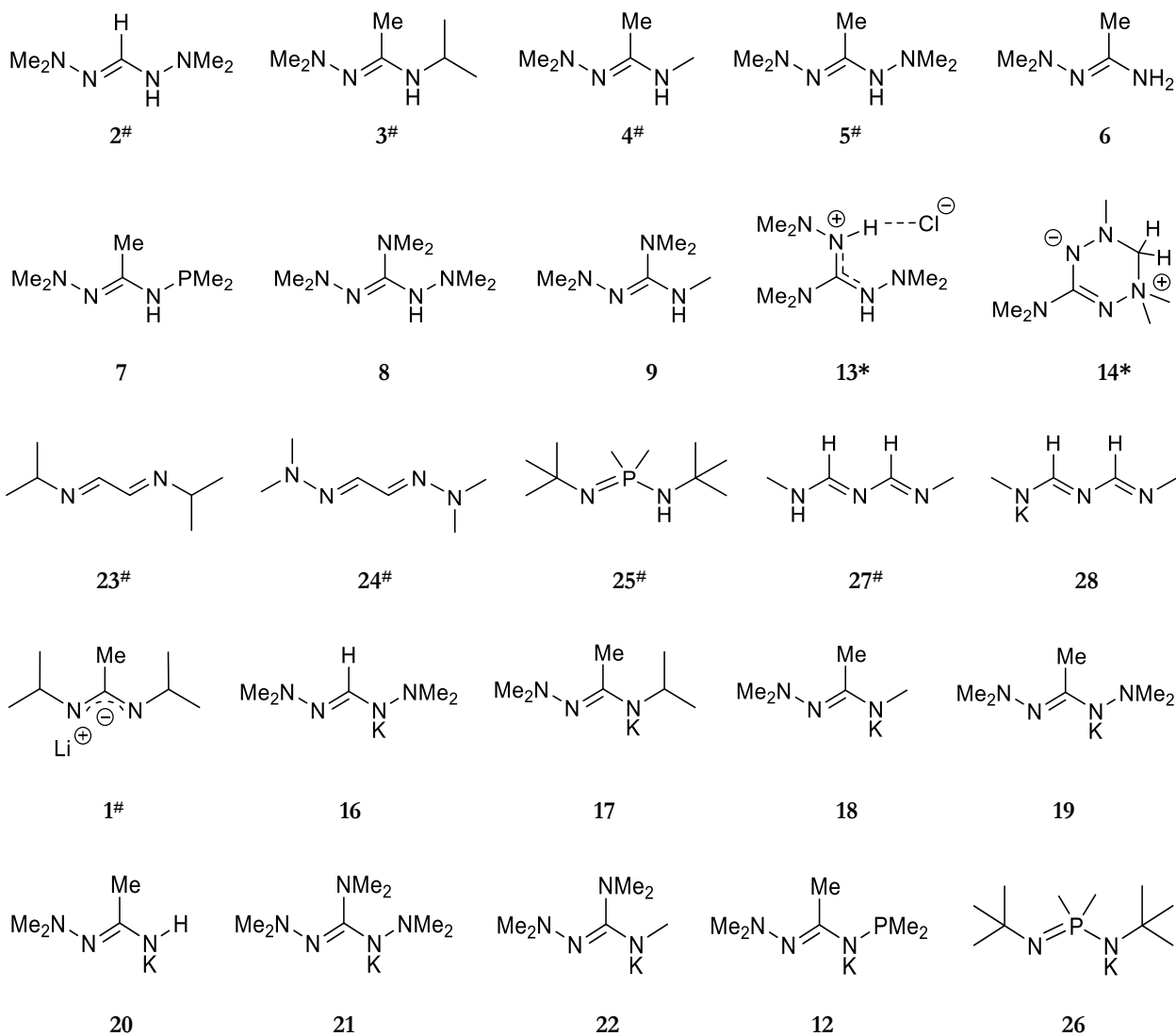
Für die Bezeichnung der salenbasierten N₂O₂-Chelatliganden wurde in der gesamten Arbeit ein durchgängiges Konzept verwendet, welches in Anlehnung an die Namensgebung der prominentesten Vertreter Salen und Salphen gewählt wurde. Dabei wurde stets die Abkürzung der (substituierten) Salicyleinheit (Sal-, *p*-X-Sal-, Naph-) vorangestellt und mit der Abkürzung der Diaminbrücke (-en, -phen, -naphen) kombiniert.

VI. Verzeichnis dargestellter Verbindungen

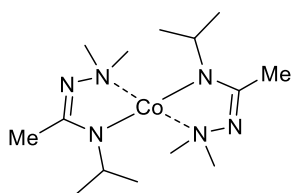
Nachfolgend werden die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen aufgeführt. Dabei sind literaturbekannte Verbindungen mit einem # gekennzeichnet. Verbindungen, welche mittels Einkristallstrukturanalyse erstmalig charakterisiert wurden sind mit * markiert. Zugehörige Strukturdaten können dem kristallographischen Anhang entnommen werden.

Kapitel 1

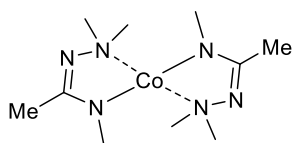
Neutralliganden und ihre Lithium- bzw. Kaliumverbindungen



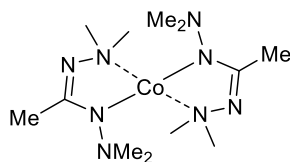
Cobalt(II)-Komplexe mit *N*-Amino- und *N*-Organo-Amidinat- und -Guanidinat-Liganden



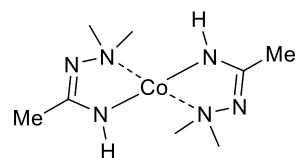
30*



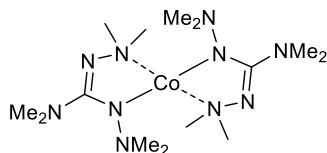
31*



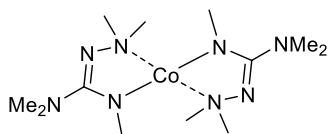
32#



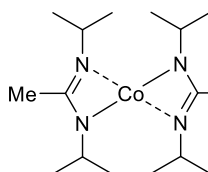
33*



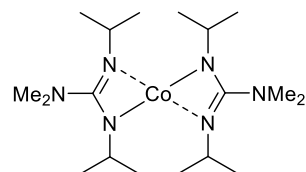
34*



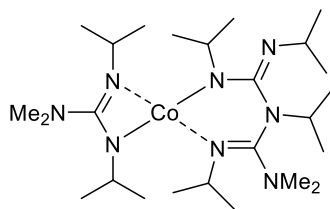
35*



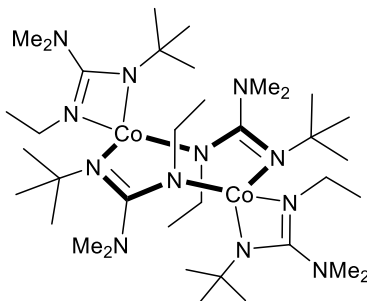
36#



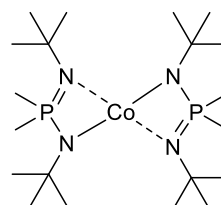
37



38*

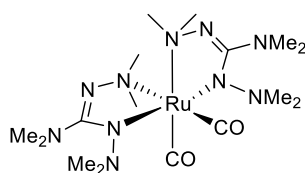


39*

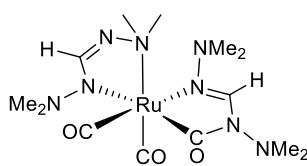


41

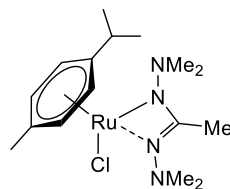
Ruthenium-Komplexe mit *N*-Amino- und *N*-Organo-Amidinat- und -Guanidinat-Liganden



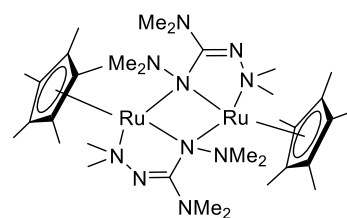
44*



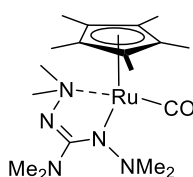
45*



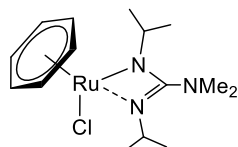
46



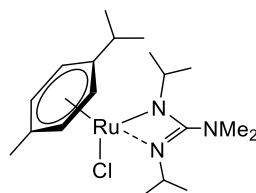
48



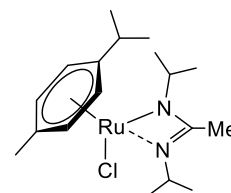
49



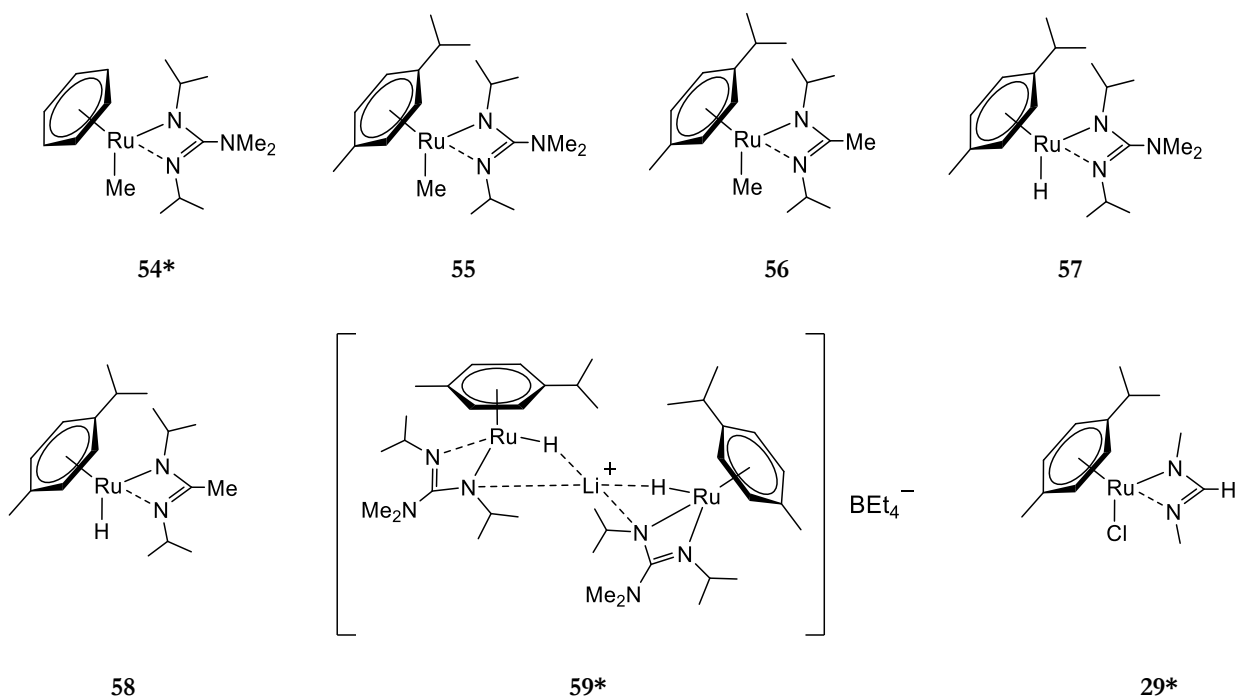
51*



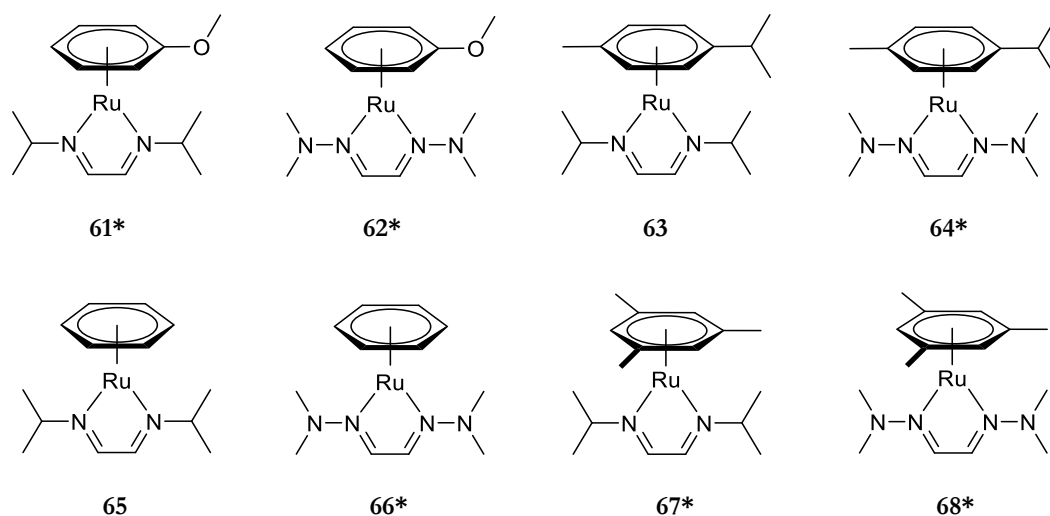
52*



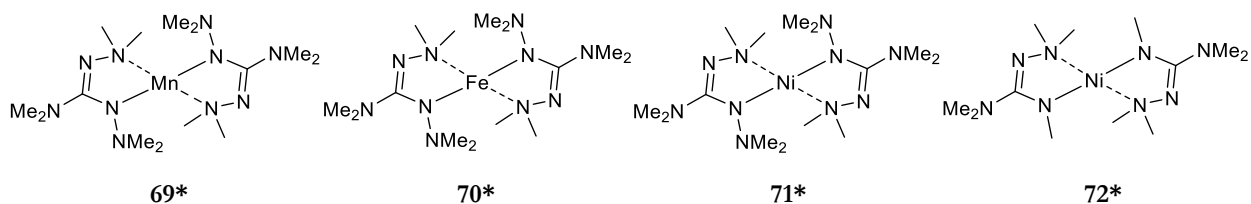
53#

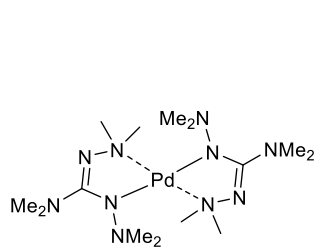


Ruthenium(0)-Komplexe mit η^6 -Aren- und Diazadien-Ligand

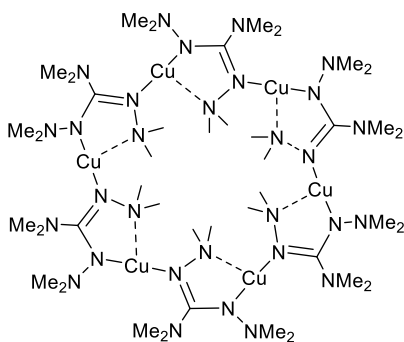


Übergangsmetall- und Seltenerdmetall- sowie Hauptgruppenkomplexe mit hydrazinbasierten Guanidinat-Liganden

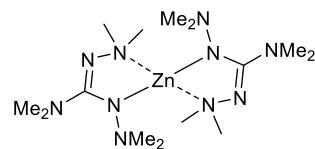




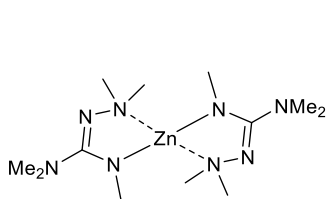
73*



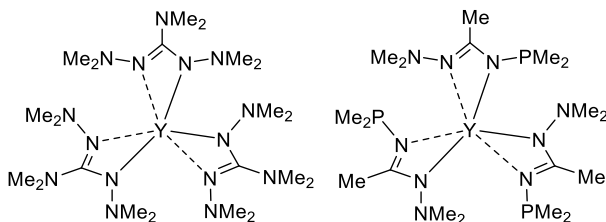
75*



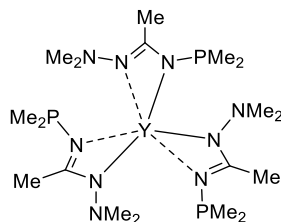
76*



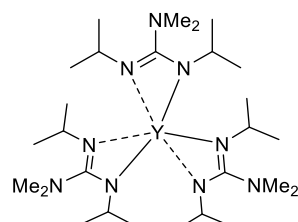
77*



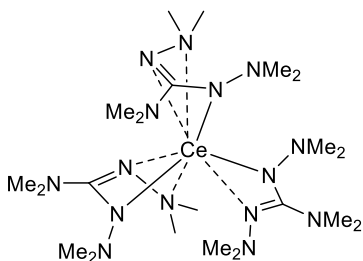
78*



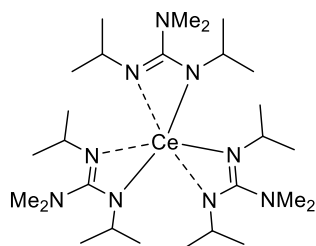
79



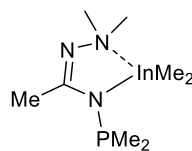
80#



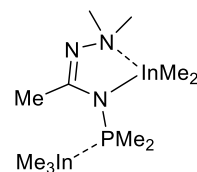
81*



82*



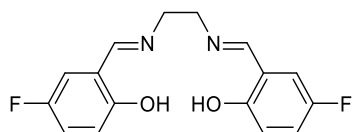
83*



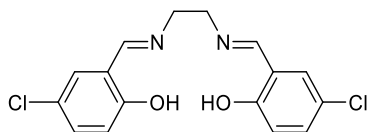
84*

Kapitel 2

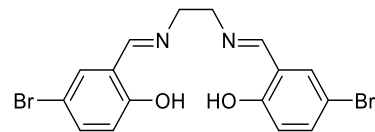
N₂O₂-Chelatliganden



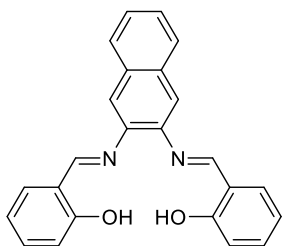
85



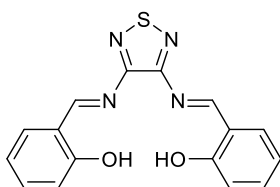
86



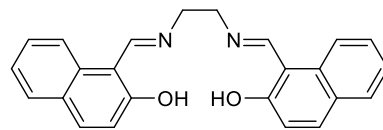
87



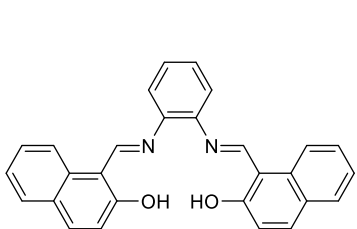
95



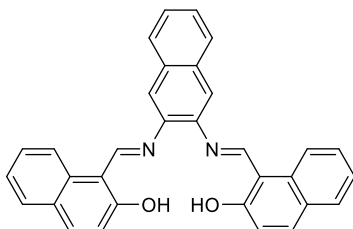
96



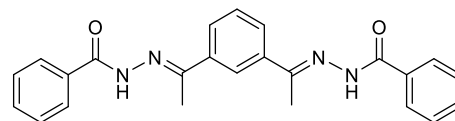
98



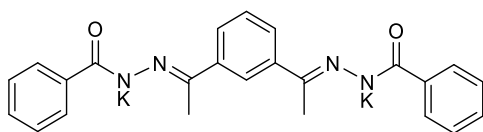
99



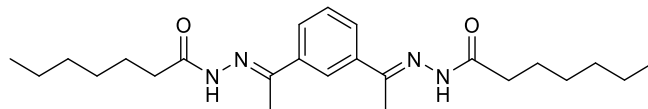
100



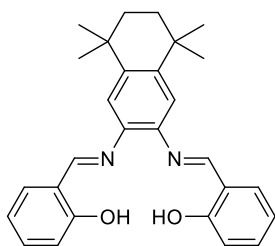
106*



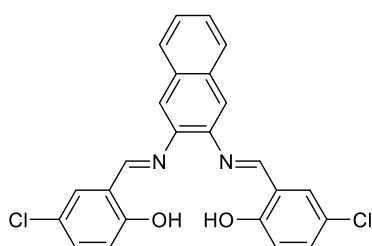
107



109

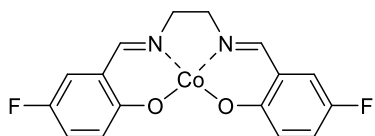


114

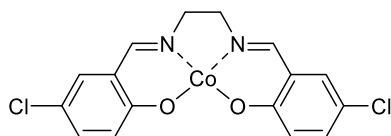


115

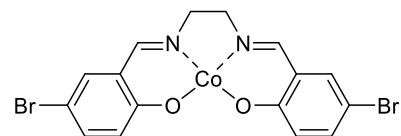
Cobalt(II)-Komplexe auf Basis von N_2O_2 -Chelatliganden



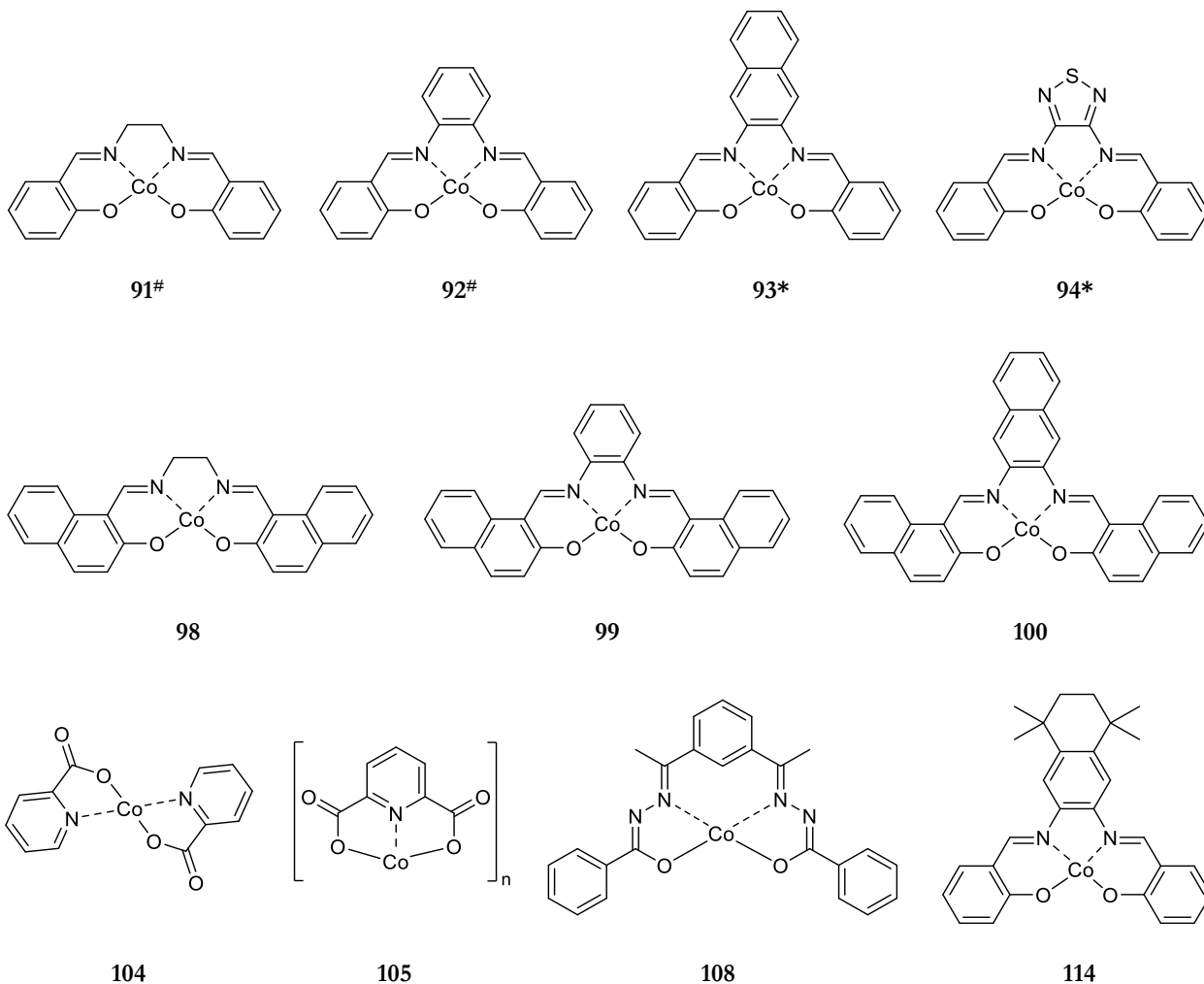
88*



89*

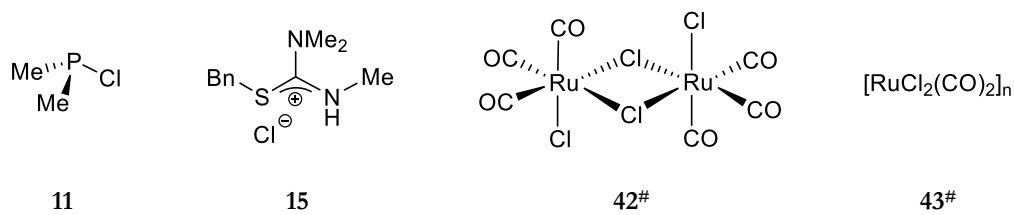


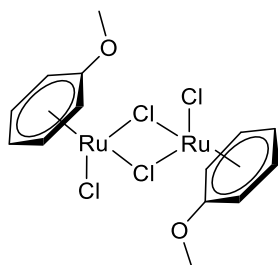
90



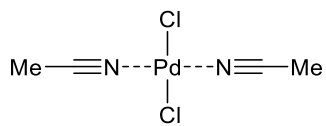
Kapitelübergreifend

Organische Vorstufen und Übergangsmetall-Präkursoren

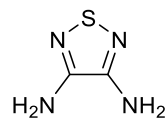




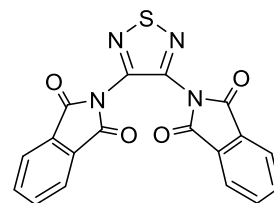
60



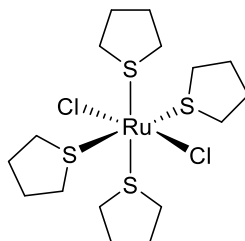
75#



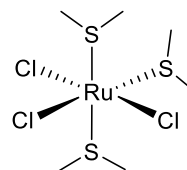
97#



111#

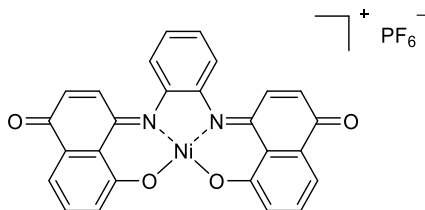


112#

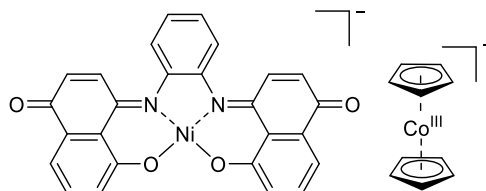


113#

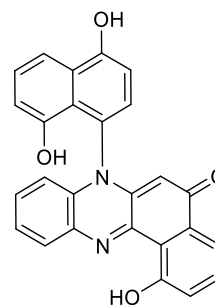
Untersuchungen zu redoxaktiven N₂O₂-Chelatkomplexen mit chinoiden Teilstrukturen



116



117



118*

VII. Inhaltsverzeichnis

I.	Danksagung	i
II.	Erklärung	ii
III.	Bereits veröffentlichte Teile dieser Arbeit	iv
IV.	Abkürzungsverzeichnis	v
V.	Formatierungskonventionen und Erläuterungen	viii
VI.	Verzeichnis dargestellter Verbindungen	ix
VII.	Inhaltsverzeichnis	xvi
VIII.	Vorwort	xix

1	Kapitel 1	1
1.1	Einleitung	3
1.1.1	Anforderungen an Präkursoren der chemischen Gasphasenabscheidung	6
1.1.2	Etablierte Präkursoren zur Erzeugung von Schichten auf Basis von Cobalt und Ruthenium über die chemische Gasphasenabscheidung	8
1.1.2.1	Anwendung cobaltbasierter Schichten und dafür etablierte Präkursoren	8
1.1.2.2	Anwendung rutheniumbasierter Schichten und dafür etablierte Präkursoren	11
1.2	Aufgabenstellung	17
1.3	Ergebnisse und Diskussion	21
1.3.1	Beschreibung der Liganden	21
1.3.1.1	Darstellung der klassischen <i>N</i> -Organo-Amidinat- und Guanidinat-Liganden	22
1.3.1.2	Darstellung der hydrazinbasierten <i>N</i> -Organo-Amidinat- und Guanidinat-Liganden	23
1.3.1.3	Darstellung der Diazadien-Liganden	34
1.3.1.4	Beschreibung von (<i>tert</i> -Butylamino)(<i>tert</i> -butylimino)dimethylphosphoran	34
1.3.1.5	Beschreibung von <i>N</i> -Methyl- <i>N'</i> -(methylaminomethylen)(formimidamid)	35
1.3.2	Beschreibung flüchtiger Cobalt-Komplexe	37
1.3.2.1	Flüchtige Cobalt-Komplexe mit hydrazinbasierten Liganden	37
1.3.2.2	Flüchtige Cobalt-Komplexe mit <i>N</i> -Organo-Amidinat und -Guanidinat-Liganden	46
1.3.2.3	Vergleich von Cobalt-Komplexen hydrazinbasierter Amidinat- und Guanidinat-Liganden mit Cobalt-Komplexen klassischer <i>N</i> -Organo-Amidinat- und -Guanidinat-Liganden	56
1.3.2.4	Beschreibung flüchtiger Cobalt-Komplexe mit phosphorhaltigen Liganden	60
1.3.3	Beschreibung flüchtiger Ruthenium-Komplexe	62
1.3.3.1	Flüchtige Ruthenium(II)-Komplexe mit hydrazinbasierten Liganden	63
1.3.3.2	Flüchtige Ruthenium-Komplexe mit klassischen <i>N</i> -Organo-substituierten Amidinat- und -Guanidinat-Liganden	86
1.3.3.3	Flüchtige Ruthenium(0)-Komplexe mit Diazadien-Liganden	105
1.3.4	Beschreibung flüchtiger Übergangsmetallkomplexe mit <i>N</i> -Amino-Guanidinat-Liganden	131

1.3.4.1	Beschreibung der Verbindung [Mn(bdmg) ₂] (69)	131
1.3.4.2	Beschreibung der Verbindung [Fe(bdmg) ₂] (70)	135
1.3.4.3	Beschreibung der Verbindungen [Ni(bdmg) ₂] (71) und [Ni(datg) ₂] (72)	139
1.3.4.4	Beschreibung der Verbindung [Pd(bdmg) ₂] (73)	145
1.3.4.5	Beschreibung der Verbindung [Cu(bdmg) ₆] (75)	148
1.3.4.6	Beschreibung der Verbindungen [Zn(bdmg) ₂] (76) und [Zn(datg) ₂] (77)	155
1.3.5	Beschreibung flüchtiger Seltenerdmetallkomplexe mit <i>N</i> -Amino- und <i>N</i> -Organo-Amidinat- und -Guanidinat-Liganden	161
1.3.5.1	Beschreibung der Yttrium-Komplexe [Y(bdmg) ₃] (78) und [Y(dmdpa) ₃] (79)	161
1.3.5.2	Beschreibung der Cer-Komplexe [Ce(bdmg) ₃] (81) und [Ce(bidmg) ₃] (82)	169
1.3.6	Beschreibung flüchtiger Indium-Komplexe	180
1.4	Zusammenfassung	185
2	Kapitel 2	191
2.1	Einleitung	193
2.1.1	Alternative Zugangswege für Isocyanate und Carbamate über katalysierte Carbonylierungsreaktionen: Überblick	194
2.1.2	Die Redoxcarbonylierung von Nitrobenzol und Anilin in Gegenwart von Methanol – bisherige Untersuchungen im AK SUNDERMEYER	196
2.2	Aufgabenstellung	203
2.3	Ergebnisse und Diskussion	205
2.3.1	Katalysatoren des Typs [Co(<i>p</i> -X-salen)] (X = F, Cl, Br)	205
2.3.2	Katalysatoren mit variiertem Diamin-Brücke	210
2.3.3	Katalysatoren mit erweitertem Salicyl-Rest	215
2.3.4	Untersuchung von Co(II)-Katalysatoren mit Picolinsäure- und Hydrazin-basierten Ligandsystemen	217
2.3.4.1	Picolinsäure-basierte Co(II)-Komplexe	217
2.3.4.2	Der Ligand Diacetoxybenzol-bis(benzoylhydrazin)	218
2.4	Zusammenfassung	225
3	Kapitelübergreifende Zusammenfassung	229
4	General Summary	237
5	Experimenteller Teil	243
5.1	Allgemeine Arbeitstechniken	243
5.2	Ausgangsverbindungen	243
5.3	Analytische Methoden	244
5.3.1	Kernresonanzspektroskopie (NMR)	244

5.3.2	Massenspektrometrie (MS)	245
5.3.3	Infrarotspektroskopie (IR)	245
5.3.4	Elementaranalyse	245
5.3.5	Kristallstrukturanalyse	245
5.3.6	Gaschromatographie	246
5.3.7	Thermogravimetrische Analysen (TGA/SDTA, TGA-MS)	249
5.3.8	Röntgenpulverdiffraktometrie (RPD)	250
5.3.9	Schmelzpunktbestimmung	251
5.3.10	Autoklavenreaktionen	251
5.4	Darstellung der Verbindungen	252
5.4.1	Organische Vorstufen und Übergangsmetall-Präkursoren	252
5.4.2	Hydrazinbasierte Liganden zur Darstellung flüchtiger Metallkomplexe	257
5.4.3	Nicht hydrazinbasierte Liganden und deren Kaliumverbindungen zur Darstellung flüchtiger Metallkomplexe	264
5.4.4	Flüchtige Cobalt-Komplexe	267
5.4.5	Flüchtige Ruthenium-Komplexe	273
5.4.6	Flüchtige Übergangs- und Seltenerdmetall-Komplexe	288
5.4.7	Flüchtige Indium-Komplexe	296
5.4.8	N ₂ O ₂ -Chelatliganden	297
5.4.9	Cobalt(II)-Komplexe auf Basis von N ₂ O ₂ -Chelatliganden	305
5.4.10	Darstellung naphthochinoniminbasierter N ₂ O ₂ -Chelatliganden	311
6	Kristallographischer Teil	313
6.1	Informationen zur Kristallstrukturbestimmung und den Kristalldatenblättern	313
6.2	Erläuterung zu den verwendeten Symbolen	314
7	Literaturverzeichnis	377

VIII. Vorwort

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in zwei Kapitel:

Gegenstand des ersten Kapitels ist die Synthese, Charakterisierung und die thermische Untersuchung flüchtiger Übergangsmetall-Komplexe mit Stickstoff-Chelatliganden basierend auf einem Amidinat-, Guanidinat- und 1,4-Diazadien-Rückgrat. Der Forschungsschwerpunkt liegt bei den Metallen Cobalt und Ruthenium. Die Verbindungen werden auf ihre thermischen Eigenschaften untersucht und in ihrem Potential als alternative Präkursoren für die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) oder für die Atomlagenabscheidung (ALD) diskutiert.

Im zweiten Teil dieser Arbeit werden Untersuchungen zur katalytischen Aktivität von salenbasierten Cobalt-Komplexen in der Redoxcarbonylierung von Nitrobenzol und Anilin in Gegenwart von Methanol diskutiert. Dabei stand der unterschiedliche Einfluss verschiedener Variationen des Ligandrückgrats im Fokus der Untersuchungen. Die in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen werden als Katalysatoren diskutiert, welche zur Erzeugung von Carbamaten dienen, die wiederum in Isocyanate überführt und dann als Edukte für die Polyurethansynthese verwendet werden könnten.

Beide Kapitel haben keinen inhaltlichen Zusammenhang, weswegen jedes einzelne eine eigene Einleitung sowie eine eigene Aufgabenstellung, einen eigenen Diskussionsteil und jeweils eine dazugehörige Zusammenfassung aufweisen. Folglich ist es möglich beide Kapitel in einer beliebigen Reihenfolge zu lesen. Kapitelübergreifend erfolgt im Anschluss an die beiden Teile eine gemeinsame Zusammenfassung, auf welche der Experimentelle und Kristallographische Teil folgt, welcher jeweils über beide Kapitel geführt ist. Die dem Vorwort vorangegangenen Konventionen, das Abkürzungsverzeichnis und das Verbindungsverzeichnis beziehen sich auf die vorliegende Arbeit als Ganzes.

Kapitel 1

Synthese, Charakterisierung und thermische Untersuchungen
flüchtiger Metall-Komplexe als potentielle Präkursoren für
ALD- und CVD-Prozesse

1.1 EINLEITUNG

*Imagine trying to paint the sharp edge rather than the flat face of every blade of grass in a little garden patch
– without leaving a dab of paint anywhere else.
That's roughly the gargantuan challenge facing microelectronics manufacturers today.*

Dieses Zitat von M. JACOBY^[1] beschreibt auf sehr anschauliche Weise die Herausforderung, mit welcher sich die Mikroelektronik-Industrie in den letzten Jahrzehnten zunehmend auseinander setzen musste. Die stetige Verkleinerung von integrierten Schaltkreisen, Transistoren oder allgemein von mikroelektronischen Bauteilen, ermöglichte in der jüngeren Vergangenheit zwar die Entwicklung immer leistungsfähigerer und kleinerer Elektronik-Applikationen, wie Mobiltelefone, Laptops oder Tablets, stellte jedoch die Industrie vor die zunehmend schwierigere Aufgabe zur Herstellung dieser nanostrukturierten Bauteile. In Anlehnung an das oben aufgeführte Zitat lassen sich dabei die Grashalme (*blades of grass*) als ein solches elektronisches Bauteil verstehen, auf welches an einer ganz bestimmten Stelle – und nur dort – eine mikro- bis nanometerdünne Schicht eines elektrisch leitenden Materials aufgetragen werden soll. Die Entwicklung strukturierter elektronischer Bauteile mit Aspektverhältnissen¹ im Nanometerbereich erfordert immer speziellere Verfahrenstechniken zur Auftragung der entsprechenden Schichten. Dabei vermögen vor allem Beschichtungsverfahren aus der Gasphase diesen Herausforderungen auch in der Zukunft am besten beizukommen. Unterschieden werden dabei Prozesse der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD, engl. *Physical Vapour Deposition*) sowie Prozesse der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD, engl. *Chemical Vapour Deposition*). Neben diesen Prozessen zur Abscheidung existieren auch Verfahren zum Aufwachsen bestimmter Materialien. So lässt sich beispielsweise auf Silizium-Wafern eine SiO₂-Schicht durch thermische Oxidation² aufwachsen.^[2,3] Die für die Mikroelektronik-Industrie relevanteren und daher primär angewandten Prozesse bleiben jedoch jene der PVD und CVD. Dabei unterscheiden sich die beiden Methoden vorrangig in der Art und Weise, wie die schichtbildenden Elemente in die Gasphase überführt werden. Im Fall der PVD werden diese Elemente direkt aus der sogenannten *Source* (Quelle) bezogen, welche dem schichtbildenden Element in der festen Phase entspricht und durch physikalische Methoden verdampft und direkt auf dem zu beschichtenden Substrat abgeschieden wird. Dabei werden Methoden wie das sogenannte *Sputtering* eingesetzt, bei welchem durch Beschuss der *Source* mit Edelgas-Ionen die schichtbildenden Elemente herausgelöst werden und sich auf dem räumlich nahe positionierten Substrat (*Target*) als dünner Film abscheiden. Andere Methoden der PVD realisieren die

¹ Das Aspektverhältnis (engl. *aspect ratio*) beschreibt in diesem Kontext das Verhältnis (l/b) von Tiefe bzw. Höhe (l) einer Struktur zu ihrer lateralen Ausdehnung (b). Dabei gilt, dass je größer das Aspektverhältnis, umso schwieriger die gleichmäßige Beschichtung der betrachteten Fläche(n).

² Dabei kann zwischen der trocknen Oxidation und der feuchten/nassen Oxidation unterschieden werden. Erstere wird bei höheren Temperaturen (800–1000 °C) durch Aussetzen der Oberfläche mit Sauerstoff erzeugt, Zweitere nutzt Wasserdampf als Oxidationsmittel.

Verdampfung durch Laserbestrahlung oder durch das Plasma eines Lichtbogenofens.^[4] Ein grundlegendes Problem von PVD-Prozessen besteht in der schlechten Steuerbarkeit der Konzentration an abzuscheidendem Material in der Gasphase. So liegt oft eine Übersättigung an Atomen oder Molekülen in der Gasphase vor, welche zu einer inhomogenen Schichtbildung führt. Eine Steuerung kann beispielsweise durch ein höheres Vakuum erfolgen, welches jedoch auch zu einem höheren prozesstechnischen Aufwand und damit verbundenen höheren Kosten führt. Die Alternative zu Prozessen der PVD bildet die chemische Gasphasenabscheidung (CVD), bei welcher das schichtbildende Element als gasförmiger Präkursor dem Reaktor zugeführt wird und durch eine chemische Reaktion in der Gasphase die Komponenten zur Schichtbildung erzeugt werden.^[5] Während in der PVD insbesondere bei einem hohen Aspektverhältnis eine ungleichmäßige Schichtdicke erzeugt wird, lassen sich über einen CVD-Prozess konforme Schichten auch bei hohen Aspektverhältnissen realisieren. Der jeweilige Präkursor wird im CVD-Prozess unter verhältnismäßig milden Bedingungen in die Gasphase überführt, was die nötigen Anlagen weniger kostenintensiv macht, als entsprechende PVD-Anlagen. Der verdampfte Präkursor gelangt üblicherweise mithilfe eines Trägergases in den Reaktor und wird dort in der Nähe des zu beschichtenden *Targets* meist thermisch zersetzt. In diesem Fall handelt es sich um einen sogenannten *Single-Source*-Präkursor, welcher alle schichtbildenden Elemente bereits in sich trägt. Dem gegenüber stünde ein Präkursor, welcher mit einem Reaktivgas in einer chemischen Reaktion in der Gasphase zur gewünschten Komponente reagiert und sich als dünner Film auf der Oberfläche abscheidet. Abbildung 1.1 zeigt schematisch und vereinfacht den Verlauf eines CVD-Prozesses. Dabei werden die Reaktanden **A** und **B** über einen Gasstrom der Reaktorkammer zugeführt. Für den Fall, dass **A** einem *Single-Source*-Präkursor entspricht, fehlt eine entsprechende Komponente **B**, welche andernfalls dem Reaktivgas entspräche. In einer meist thermisch induzierten Gasphasenreaktion (1) kommt es zur Bildung von reaktiven Intermediaten **C** sowie zu Neben- bzw. Zerfallsprodukten **D**, welche idealerweise wegen ihrer Flüchtigkeit über den Gasstrom aus dem Reaktor abgeleitet werden können. Die Intermediate **C** diffundieren in der Folge zur Substratoberfläche (2), wo sie in einer weiteren Oberflächenreaktion zur Zielverbindung **E** reagieren oder zerfallen und der gewünschte Film erhalten wird (4). Die dabei entstehenden, flüchtigen Neben- bzw. Zerfallsprodukte können erneut über den Gasstrom aus dem Reaktor geleitet werden (5).

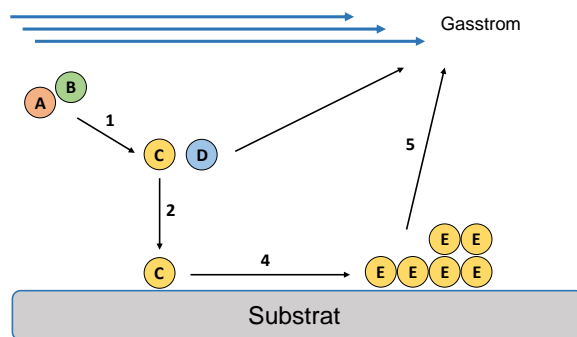


Abbildung 1.1: Schematischer Verlauf eines CVD-Prozesses. Die Abbildung ist der Literatur angelehnt.^[5]

Für die Schichtbildung ist ein epitaktisches Wachstum wünschenswert, d. h. die Schichten sollten kristallin, häufig auch gitterangepasst, entlang einer kristallographischen Achse wachsen. In der Realität wird dies aufgrund diverser Adsorptions- und Desorptionsvorgänge jedoch oft nicht realisiert und es kommt zur sogenannten Inselbildung, bei welcher ungewünschte Stufen auf dem jeweiligen Substrat entstehen können.

Neben dem gezeigten, allgemeinen Aufbau eines CVD-Prozesses lassen sich diverse Kategorien entsprechender Prozesse in Abhängigkeit bestimmter Prozessführungen definieren. So werden je nachdem unter welchen Bedingungen die Oberflächenreaktionen initiiert werden beispielsweise unter einer thermisch aktivierten CVD (engl. *Thermally Activated CVD*, TACVD) und einer plasmainduzierten CVD (engl. *Plasma Enhanced CVD*, PECVD) unterschieden. Erstere entspricht dabei der ursprünglichsten und konventionellsten Prozessführung und lässt sich grundlegend dem in Abbildung 1.1 beschriebenen CVD-Prozess zuordnen. Auch in Bezug auf den herrschenden Druck werden verschiedene Arten der CVD definiert. Dabei existieren sowohl Prozesse bei Normal- bzw. Atmosphärendruck (engl. *Atmospheric Pressure CVD*, APCVD), als auch solche im Unterdruck (engl. *Low Pressure CVD*, LPCVD) bzw. solchen im (Ultra-)Hochvakuum (engl. *Ultrahigh Vacuum CVD*, UHVCVD). Eine weitere Klassifizierung, welche oftmals diskutiert wird, ist jene der metallorganischen CVD (engl. *Metal Organic CVD*, MOCVD), bei welcher es sich i. d. R. um einen TACVD-Prozess handelt, der durch den Einsatz metallorganischer Präkursoren definiert wird. Dabei wird der Begriff der Metallorganik jedoch sehr viel weiter gefasst, als nur in Bezug auf Präkursoren mit Metall-Kohlenstoff-Bindung(en), wodurch er sich im Allgemeinen zum Sammelbegriff für Metallkomplexe mit verschiedensten Donor-Atomen etabliert hat.^[5] Der Einsatz von metallorganischen Präkursoren ist dabei als Fortschritt gegenüber den vorher oftmals verwendeten Elementhalogeniden anzusehen, wobei die Vorteile solcher Verbindungen offensichtlich sind. So lassen sich über ein geschicktes Moleküldesign Liganden entwickeln, die für die Anforderungen an die Prozessführung optimale Voraussetzungen wie niedrige Schmelz- und Siedepunkte oder definierte Zerfallsprozesse realisieren.

Ein weiterer Spezialfall der chemischen Gasphasenabscheidung mit Reaktivgas ist die Atomlagenabscheidung (engl. *Atomic Layer Deposition*, ALD), welche sich durch ihre zyklische Prozessführung von jener kontinuierlichen der MOCVD unterscheidet.^[6] In der ALD werden zwei unterschiedliche Präkursoren eingesetzt. Der Verlauf eines ALD-Prozesses soll mithilfe von Abbildung 1.2 veranschaulicht werden. Um eine konforme Aluminat-Schicht zu erzeugen wird im ersten Zyklus Trimethylaluminium gasförmig über eine Hydroxyl-funktionalisierte Oberfläche des *Targets* geleitet, infolge dessen sich unter Methan-Eliminierung eine Aluminat-Schicht ausbildet. Im zweiten Prozess können die verbliebenen Reaktionsstellen auf der Oberfläche entweder mit Wassergas oder mit einem beliebigen Reagenz, welches flüchtig genug ist und Hydroxyl-Gruppen trägt, umgesetzt werden. Dabei werden unter erneuter Methan-Eliminierung neue Al-OH-Einheiten auf der Oberfläche gebildet, welche nun wieder in einem dem ersten Zyklus entsprechenden Schritt mit AlMe_3 umgesetzt werden können.

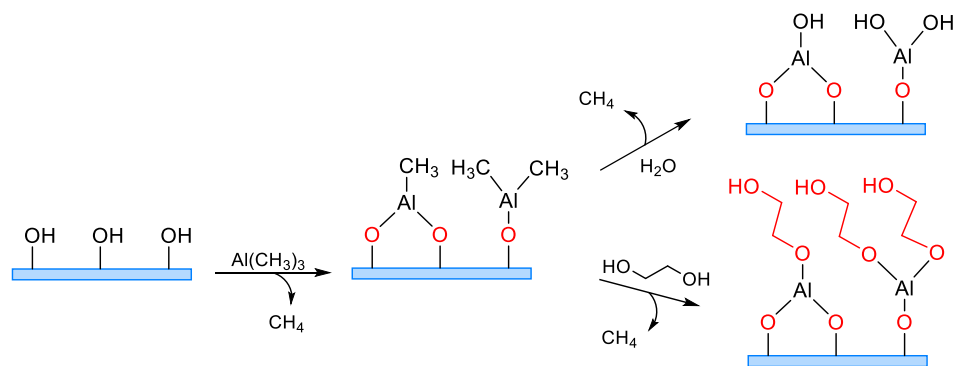


Abbildung 1.2: Schematischer, vereinfachter Verlauf eines ALD-Prozesses mit zwei Zyklen am Beispiel zur Erzeugung einer Aluminiumoxid-Schicht. Die Abbildung ist der Literatur angelehnt.^[1]

Die grundlegende Prozessführung in ALD-Verfahren ermöglicht es nach jedem Zyklus Spül- oder Evakuierungsvorgänge durchzuführen, welche sich letztlich vor allem auf die Reinheit der Schichten durch Vermeidung von Nebenreaktionen auswirken. Die Schichtdicke lässt sich dabei über die Anzahl der Zyklen im Ångström- bis Nanometer-Bereich exakt steuern^[6], wohingegen sie in einem MOCVD-Prozess nur über die Durchflussrate des Präkursors bzw. über die Verdünnung des gasförmigen Präkursors mit Inertgas gesteuert werden kann. Allgemein lassen sich über ALD-Prozesse homogenere, konformere Schichten erzeugen als über vergleichbare CVD-Methoden. Dem gegenüber steht jedoch die abzuwägende, wesentlich aufwändigere Prozessführung.

1.1.1 Anforderungen an Präkursoren der chemischen Gasphasenabscheidung

Über das Design des Liganden lassen sich im Allgemeinen viele der Anforderungen der Metallkomplexe, welche als potentielle Präkursoren für Prozesse der chemischen Gasphasenabscheidung diskutiert werden, steuern. Da die Verdampfbarkeit eines Präkursors für alle CVD- und ALD-Prozesse essentiell ist, besteht die wohl größte Herausforderung zunächst in der Generierung möglichst flüchtiger, aber dennoch zersetzbarer Verbindungen. Dabei sollte ein idealer Präkursor gasförmig vorliegen, wodurch die Durchflussrate optimal gesteuert werden kann. Da dies vor allem im Falle von Zentralatomen höherer Ordnungszahlen, wie jenen der Übergangs- oder Seltenerdmetalle nur schwer bzw. gar nicht realisierbar ist, sollten die Präkursoren zumindest flüssig bzw. bei niedriger Temperatur in die flüssige Phase überführbar sein.³ Die Verdampfung aus der flüssigen Phase heraus ist gleichmäßiger und lässt sich besser steuern. Dem gegenüber stünde die oberflächliche Verdampfung aus der festen Phase eines Präkursors, welche zu schlecht einstellbaren Durchflussraten führt. An dieser Stelle müssen schon gewisse molekulare Feinabstimmungen erfolgt sein, da die zu verdampfende Probe vollständig in die flüssige Phase zu überführen sein muss, ohne dass es bereits während dieses Vorgangs zu Zersetzungsprozessen kommt. Eine weitere Möglichkeit des Phasenübergangs wäre eine Sublimation, welche es im Allgemeinen zu vermeiden gilt, da diese ebenfalls schlecht steuerbar ist. Wenn ein Präkursor bereits vor dem Erreichen des Schmelzpunkts einer Sublimation unterliegt, kann dies ebenfalls zu Problem führen, da sich nicht erhitzte Rohrleitungen und Ventile der Anlage mit dem Sublimat zusetzen könnten. Entsprechend kann festgehalten werden, dass es für die Isolierung des hochreinen Präkursors zwar von Vorteil ist, wenn dieser unter bestimmten Umständen unzersetzt sublimierbar ist, jedoch auch zu Nachteilen in der Endanwendung führen kann. Ein flüssig vorliegender Präkursor sollte idealerweise auch bei einer niedrigen Temperatur zersetzungsfrei und mit einem definierten Masseverlust pro Zeiteinheit verdampfbar sein. Dass die Verbindung sich dabei nicht zersetzt erfordert darüber hinaus eine gewisse thermische Stabilität. Im Allgemeinen lässt sich für potentielle Präkursoren ein sogenanntes Temperaturfenster definieren, in welchem eine zersetzungsfreie Verdampfung prinzipiell möglich ist. Dieses liegt generell zwischen dem Schmelz- und dem Zersetzungspunkt bzw. im

³ Der Begriff der niedrigen Temperaturen ist an dieser Stelle bewusst ungenau gewählt, da es von Metall zu Metall zu unterschiedlichen Interpretationen kommt. Im Allgemeinen gelten jedoch Schmelzpunkte unter 100 °C als niedrig. Das Herabsenken des Schmelzpunkts einhergehend mit einer höheren Flüchtigkeit kann durch geringere Molmassen und der Verringerung von beispielsweise VAN-DER-WAALS- und/oder π - π -Wechselwirkungen zwischen den Molekülen realisiert werden. Auch die Vermeidung der Bildung von Dimeren oder gar Koordinationspolymeren wirkt sich in direkter Weise auf die Flüchtigkeit der jeweiligen Verbindung aus.

Speziellen zwischen dem Schmelzpunkt und jenem Punkt, an welchem ein Masseverlust gerade erst eintritt.⁴ Aufgrund von Verdampfungsprozessen vor der Zersetzung liegt dieser zuletzt genannte Temperaturbereich meist deutlich unterhalb der Zersetzungstemperatur und hat eine Verkleinerung des genannten Temperaturfensters zur Folge. Eine zersetzungsfreie Verdampfung ist dabei jedoch sicher gegeben, was für die Definition bis zum Zersetzungspunkt meist nicht zutrifft.^[7] Die Zersetzung selbst sollte definiert ablaufen, d. h. in einem engen Temperaturfenster und nach Möglichkeit in nur einem dominanten Zersetzungsprozess bzw. in wenigen sich eng überlagernden Zersetzungsprozessen. Mehrere Stufen der Zersetzung über einen breiten Temperaturbereich sind hingegen grundlegend als nachteilig anzusehen. Eine Zersetzung sollte auch derart ablaufen, dass der Einbau von Störelementen, wie beispielsweise Kohlenstoff, vermieden wird.^[8] Diese Anforderungen an die thermischen Eigenschaften potentieller Präkursoren stellen die grundlegende Herausforderung für die Synthesechemie dar. Es gilt dabei die Balance zwischen hoher Flüchtigkeit, guter Verdampfbarkeit und definierter Zersetzung bei Temperaturen oberhalb der Temperaturbereichs der Verdampfung zu finden.^[9]

Neben den Anforderungen, welche auf molekularer Ebene gestellt werden, sind auch einige aus industrieller Sichtweise von Bedeutung. So sollte beispielsweise die kostengünstige Darstellung eines Präkursors ausgehend von nachhaltig verfügbaren Rohstoffen verbunden mit der Erzeugung von möglichst wenigen Abfallprodukten gewährleistet sein. Die Verbindungen sollten in großem Maßstab herstellbar, handhabbar und lagerbar sein und so wenig toxisch wie möglich, um die Gefahr für Mensch und Umwelt gering zu halten. Die Handhabung pyrophorer Reagenzien gilt es dabei generell zu vermeiden. Abbildung 1.3 fasst die diskutierten Voraussetzungen für einen idealen Präkursor zusammen.

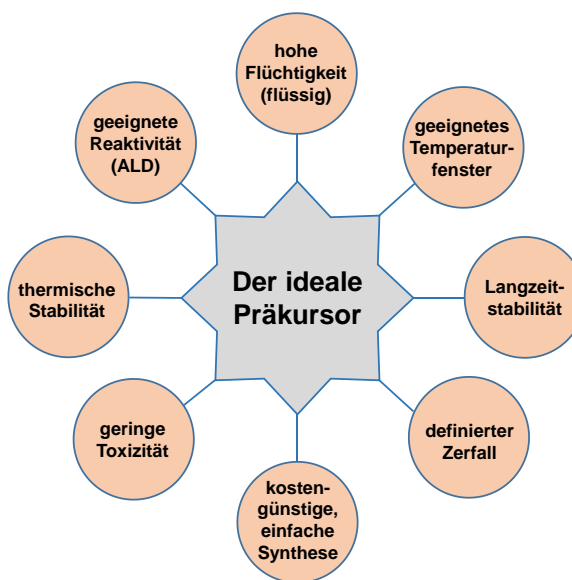


Abbildung 1.3: Anforderung an einen idealen Präkursor. Die Abbildung ist der Literatur nachempfunden.^[8]

⁴ In entsprechenden thermogravimetrischen Analysen (TGA) kann beispielsweise die Temperatur bestimmt werden, bei welcher 3% der Gesamtmasse abgebaut wurden (3%-Abbau). Liegt dieser zwischen Schmelz- und Zersetzungspunkt, handelt es sich i. d. R. um einen eintretenden Verdampfungsprozess. Folglich lässt sich ein Temperaturfenster zwischen Schmelzpunkt und 3%-Abbau definieren, in welchem es definitiv zu keiner Zersetzung kommt. Isotherme Prozessführungen unterhalb des 3%-Abbaus können dabei zum Abschätzen der Güte der Verdampfbarkeit herangezogen werden.

1.1.2 Etablierte Präkursoren zur Erzeugung von Schichten auf Basis von Cobalt und Ruthenium über die chemische Gasphasenabscheidung

Die vorliegende Arbeit befasst sich zwar im Allgemeinen mit der Darstellung von Übergangs- und Seltenerdmetall-Komplexen, jedoch im Speziellen mit jenen des Cobalts und Rutheniums. In dieser allgemeinen Einleitung soll daher ein Überblick der etablierten Präkursoren für die beiden genannten Elemente gegeben werden. Im Diskussionsteil dieser Arbeit wird in den entsprechenden Kapiteln mit weiteren Übergangs- und Seltenerdmetallen jeweils ein kurzer Abschnitt über die Präkursoren gegeben, welche zur Erzeugung von Dünnschichten auf Basis des jeweiligen Metalls in der Literatur diskutiert wurden oder gar industriell eingesetzt werden. Auf die Beschreibung von Präkursoren zur Abscheidung von Elementen der Hauptgruppen wird im Rahmen dieser Arbeit nicht eingegangen.

1.1.2.1 Anwendung cobaltbasierter Dünnschichten und dafür etablierte Präkursoren

Das Interesse an der Abscheidung dünner Filme elementaren Cobalts, von Cobalt-Oxiden, Cobalt-Silikaten, Cobalt-Legierungen oder Cobalt/X-Mehrschichten, in welchen X einem nicht magnetischen Material entspricht, stieg in den letzten Dekaden stetig. Dabei wurden Schichten an elementarem Cobalt beispielsweise zur Generierung antibakterieller Oberflächen^[10], zur Herstellung von Sensoren^[11] oder aber für katalytisch aktive Oberflächen zur Erzeugung von Kohlenstoff-Nanoröhren^[12] verwendet. Große Nachfrage an cobaltbasierten Schichten besteht auch wegen deren vielversprechenden magnetischen Eigenschaften^[13,14], weswegen diese beispielsweise in magneto-optischen Speichermedien zum Einsatz kommen^[15]. Dünne Schichten dieser Art werden auch als Bestandteil zur Herstellung von Bauteilen mit Riesenmagnetowiderstand (engl. *Giant Magnetoresistance*, GMR⁵)^[16–18] oder magnetischem Tunnelwiderstand (engl. *Tunnel Magnetoresistance*, TMR)^[19] diskutiert, welche ebenfalls in Festplatten zum Einsatz kommen. Hauptgrund für diese Anwendungsgebiete von Cobalt dürfte nicht zuletzt die hohe magnetische Anisotropie des Cobalts sein, welche sogar die höchste unter den Übergangsmetallen ist.^[20] Auch zur Energiespeicherung gewinnen cobaltbasierte Filme zunehmend an Aufmerksamkeit, so zum Beispiel das Material LiCoO_2 , welches als Elektrodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien verwendet wird.^[21,22]

Die Erzeugung cobaltbasierter Dünnschichten gelang in der Vergangenheit über physikalische Methoden wie dem *Sputtering*^[23,24] oder über Elektronenstrahlverdampfung^[25] aber auch über eine Vielzahl an Methoden der chemischen Gasphasenabscheidung, auf welche im Folgenden genauer eingegangen werden soll. Dabei zeigte sich, dass über CVD-Prozesse Cobalt-Filme von höherer Qualität und Konformität abgeschieden werden können, als es über entsprechende physikalische Methoden realisierbar wäre.^[20] In der Literatur existiert keine große Vielzahl an bereits untersuchten Präkursoren, welche vielversprechende Ergebnisse in der Abscheidung

⁵ Der GMR-Effekt wird dann beobachtet, wenn eine dünne Schicht einer magnetischen und eine dünne Schicht einer nicht magnetischen Komponente abwechselnd angeordnet sind. Der elektrische Widerstand steht in einer solchen Anordnung in Zusammenhang mit der Orientierung der Magnetisierung der einzelnen Schichten. Die Magnetisierung in eine gemeinsame oder in die gegensätzliche Orientierung durch simple Beeinflussung des Magnetfelds ermöglicht es, diese Systeme wegen ihrer schnellen Umschaltbarkeit in Speichermedien zu verwenden.

cobaltbasierter Schichten lieferten. Der Grund dafür liegt in der Schwierigkeit sowohl flüchtige als auch thermisch bedingt stabile Cobalt-Komplexe zu generieren. Abbildung 1.4 zeigt eine Auswahl an Cobalt-Komplexen, welche in der Literatur zur Abscheidung dünner cobaltbasierter Filme bereits diskutiert wurden.

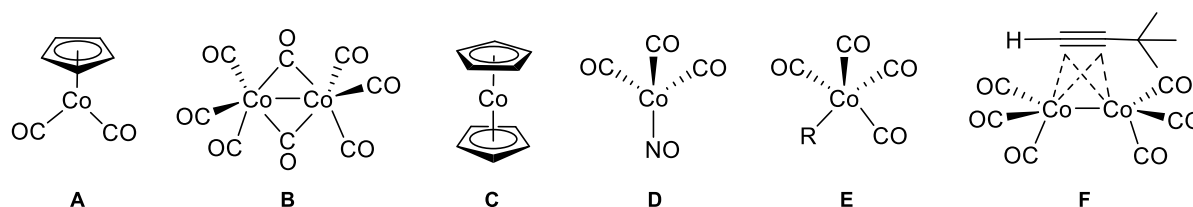


Abbildung 1.4: Auswahl etablierter Präkursoren zur Abscheidung cobaltbasierter Schichten mittels ALD und CVD. **A:** $[\text{Co}(\text{Cp})(\text{CO})_2]$, **B:** $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, **C:** $[\text{Co}(\text{Cp})_2]$, **D:** $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})]$, **E:** $[\text{Co}(\text{CO})_4(\text{R})]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CF}_3$), **F:** CCTBA $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{HCCBu})]$.

$[\text{Co}(\text{Cp})(\text{CO})_2]$ (**A**) liegt unter Normalbedingungen als Flüssigkeit vor und eignet sich daher besonders gut für eine Verdampfung in einem Prozess der Gasphasenabscheidung. Komplex **A** wurde bereits mittels CVD-Methoden zur Abscheidung epitaktischer Schichten an CoSi_2 ^[26] und an elementarem Cobalt^[27] untersucht. Dabei wurde eine Zersetzungstemperatur von 140 °C bestimmt, wobei die gesamte Zersetzung über einen Temperaturbereich von 300–600 °C erfolgte. Es konnten beispielsweise Cobalt-Filme ausgehend von **A** mit einer Reinheit von 99% mittels APCVD unter einer Wasserstoffgas-Atmosphäre erzeugt werden.^[27] Der Nachteil der Verbindung ergibt sich aus der Lagerstabilität, welche nur bei tiefen Temperaturen gewährleistet werden kann. Auch $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (**B**) und $[\text{Co}(\text{Cp})_2]$ (**C**) wurden bereits mit vielversprechenden Ergebnissen je nach Prozessführung auf die Abscheidung dünner Schichten von elementarem Cobalt, CoSi_2 oder Cobaltoxiden untersucht.^[28–30] Auch $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})]$ (**D**) und $[\text{Co}(\text{CO})_4(\text{R})]$ (**E**) mit $\text{R} = \text{H}$ oder CF_3 liegen als Flüssigkeiten vor, wobei **E** mit $\text{R} = \text{H}$ bereits bei Raumtemperatur einer deutlichen Zersetzung unterliegt und die Prozesstemperaturen daher sehr niedrig gehalten werden müssen, was einen hohen Aufwand mit sich bringt.^[30] Komplex **E** mit $\text{R} = \text{CF}_3$ konnte bereits in der Abscheidung von kontaminationsfreien Schichten an elementarem Cobalt untersucht werden. Dies gelang bei Temperaturen über 300 °C unter einer Wasserstoffgas-Atmosphäre.^[28] Jedoch birgt das Vorhandensein von Halogenatomen im Komplex gewisse Probleme in Bezug auf die Korrosion der Anlagen. Verbindung **D** ist besser handhabbar und weist einen hohen Dampfdruck auf, zeigt jedoch auch eine hohe Affinität zur Einlagerung von Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Stickstoff-Verunreinigungen in den gebildeten Schichten.^[31,32] Der dinukleare Cobalt-Komplex $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{HCCBu})]$ (**F**) ist unter der Bezeichnung CCTBA⁶ bekannt. Diese Verbindung ist bei Raumtemperatur flüssig und wurde bereits erfolgreich in diversen Experimenten zur Abscheidung cobaltbasierter Dünnschichten bei verhältnismäßig moderaten Bedingungen untersucht.^[33–36]

Im Allgemeinen werden für die Komplexe aus Abbildung 1.4, welche Kohlenstoffmonoxid-Liganden tragen Schwierigkeiten in der Handhabung und der Lagerbarkeit diskutiert. Dabei stehen beide Problematiken in direktem Zusammenhang, weil die Verbindungen oftmals bei tieferen Temperaturen gehandhabt werden müssen, um sie vor einer Zersetzung zu bewahren. Die Zersetzungen treten i. d. R. durch Abspaltung von CO-Einheiten und anschließendem Zerfall des gesamten Komplexes auf.^[20]

⁶ Dicobalt-hexacarbonyl-*tert*-butylacetylen.

Abbildung 1.5 zeigt eine weitere Auswahl an literaturbekannten Cobalt-Komplexen, welche bereits für die Abscheidung cobaltbasierter Dünnschichten diskutiert wurden. Prinzipiell weisen diese Verbindungen größere organische Liganden auf, welche tendenziell an vielen Positionen im Ligandenrückgrat substituiert werden können.

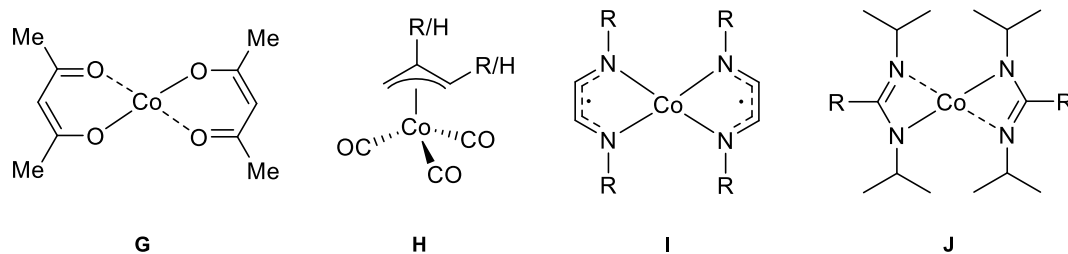


Abbildung 1.5: Auswahl etablierter Präkursoren zur Abscheidung cobaltbasierter Schichten mittels CVD und ALD. **G:** $[\text{Co}(\text{acac})_2]$, **H:** $[\text{Co}(\text{allyl})(\text{CO})_3]$, **I:** $[\text{Co}(\text{DAD})_2]$, **J:** $[\text{Co}(\text{amidinat/guanidinat})_2]$ $\text{R} = \text{Me}, \text{NMe}_2$.

$[\text{Co}(\text{acac})_2]$ (**G**) ist eine nicht toxische und leicht handhabbare Verbindung, welche mittels APCVD-Prozess bei Temperaturen von 300 °C zur Abscheidung polykristalliner Filme an elementarem Cobalt führte.^[37] Verbindung **H** wird einer Patentschrift mit verschiedenen Alkyl-Substituenten (R) beansprucht, wobei den wenigen Abbildungen im Patent zu entnehmen ist, dass die Zielverbindungen einem definierten, einstufigen Zerfall zwischen 100–200 °C unterliegen. Die Diazadien-Komplexe (**I**) wurden mit $\text{R} = \text{tert}$ -Butyl über die Reaktion des Neutralliganden mit CoCl_2 und in Gegenwart von metallischem Lithium erhalten, wobei der jeweilige Ligand als Radikal-Anion erhalten wird. Die erhaltene Verbindung ist sublimierbar und bei Normalbedingungen thermisch stabil. Thermogravimetrische Analysen offenbarten einen einstufigen, vollständigen Abbau der Verbindung zwischen 150–225 °C, was auf simultane Verdampfungs und Zersetzungsprozesse schließen lässt. Diese Arbeiten wurden von PUGH *et al.* dahingehend weiterentwickelt, dass heteroleptische Cobalt-Komplexe mit Diazadien-Liganden⁷ und einem Cyclopentadienyl-Liganden synthetisiert und auf ihre thermischen Eigenschaften untersucht wurden. Dabei wurde vor allem der entsprechende Komplex $[\text{Co}(\text{Cp})(\text{DAD})]$ aufgrund seiner hohen thermischen Stabilität, seiner guten Verdampfbarkeit und seinem definierten, einstufigen Abbau als potentieller Präkursor hervorgehoben.^[20] Die Verbindungsklasse der Cobalt-bis-Amidinat- bzw. -Guanidinat-Komplexe (**J**) geht in Bezug auf die Amidinat-Komplexe auf die Arbeiten von GORDON und Mitarbeitern zurück. Diese beschrieben im Jahr 2003 erstmalig die Synthese von Komplex **J** mit $\text{R} = \text{Me}$ sowie den analogen Cobalt-Komplex mit N -*tert*-Butyl-substituierten Liganden.^[38] Im Allgemeinen beinhaltet die Veröffentlichung diverse Übergangsmetallkomplexe auf Basis dieser Ligandensysteme. Beide Verbindungen wurden als im Feinvakuum sublimierbare Feststoffe mit Schmelzpunkten von 80–90 °C beschrieben. Thermogravimetrische Analysen offenbarten einen definierten, einstufigen Abbau der Komplexe mit einer Zersetzungstemperatur von etwa 350 °C. In weiteren Publikationen folgten Stabilitätsberechnungen der Cobalt-Verbindung^[39] und Vergleiche analoger Amidinat-Komplexe mit anderem Zentralatom^[40]. In darauf folgenden Untersuchungen konnten GORDON und Mitarbeiter zeigen, dass eine asymmetrische Substitution der koordinierenden Stickstoffatome einhergehend mit einem längeren Alkyl-Rest am sp^2 -Kohlenstoffatom zu deutlich niedrigeren Schmelzpunkten der Zielverbindungen von unter 0 °C führt.^[41] Entsprechende Komplexe

⁷ $\text{R} = \text{iso}$ -Propyl, *tert*-Butyl, Cyclohexyl, 1,4,6-Trimethylphenyl und 2,6-Di-*iso*-propylphenyl.

mit *N-tert*-Butyl/Ethyl-substituierten Liganden und einer Ethyl- bzw. *n*-Butyl-Einheit am sp^2 -Kohlenstoffatom führten zu monomeren Cobalt-Komplexen mit Schmelzpunkten von $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$ bzw. $-17\text{ }^{\circ}\text{C}$. Wurde hingegen nur an den koordinierenden Stickstoffatomen eine asymmetrische Substitution vorgenommen, so kam es in der Folge zur Bildung dinuklearer Komplexe. Die Amidinat-Verbindungen auf Basis von **J** wurden in verschiedenen Prozessführungen sehr erfolgreich auf die Abscheidung cobaltbasierter Schichten untersucht, was diese Verbindungsklasse zu vielversprechenden Alternativen bereits industrielle etablierter Präkursoren macht.^[42–46] Die analogen Guanidinat-Komplexe auf Basis von **J** mit $R = \text{NMe}_2$ und $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ wurden jüngst von ZHANG *et al.* beschrieben und konnten in ersten Experimenten erfolgreich auf die Abscheidung cobaltbasierter Dünnschichten untersucht werden.^[47]

1.1.2.2 Anwendung rutheniumbasierter Dünnschichten und dafür etablierte Präkursoren

Für mikroelektronische und optoelektronische Anwendungen erfahren rutheniumbasierte Dünnschichten eine zunehmende wissenschaftliche und industrielle Aufmerksamkeit. Schichten an elementarem Ruthenium stehen dabei wegen ihrer hohen Austrittsarbeit (4.7 eV), ihrer thermischen Stabilität bis zu etwa $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ und ihres niedrigen spezifischen Widerstands ($7\text{ }\mu\Omega\cdot\text{cm}$) im Fokus elektronischer Anwendungen.^[48] Ruthenium-Schichten sind beispielsweise aufgrund ihrer elektronischen Eigenschaften attraktive Kandidaten für eine Verwendung als Elektrodenmaterial in Speichermedien.^[49] Neben elementarem Ruthenium wird auch dessen elektrisch leitende und thermodynamisch stabile oxidische Phase RuO_2 als Mischleiter (engl. *mixed ion-electron conductor*, MIEC) für diverse Applikationen diskutiert.^[48] Solche Mischleitermaterialien vermögen sowohl Ionen als auch Elektronen leiten zu können.^[50] Schichten an RuO_2 zeichnen sich durch deren geringen spezifischen Widerstand ($46\text{ }\mu\Omega\cdot\text{cm}$), deren gute Ätzbarkeit und wegen ihrer Eigenschaften als Barrierematerial gegen diffundierenden Sauerstoff aus.^[51] Um dem Trend der Miniaturisierung integrierter Schaltkreise weiter folgen zu können, bedarf es an Methoden zur präzise lokalisierten Abscheidung rutheniumhaltiger Filme. Dies ist nicht zuletzt auch darin begründet, dass die aktuell verwendeten kupferbasierten Systeme sich zunehmend ihrer Leistungsgrenze annähern. Vor allem eine moderate Zersetzungstemperatur der verwendeten Ruthenium-Präkursoren ist dabei essentiell um Kontaminationen mit beispielsweise Kohlenstoff zu vermeiden. Neben physikalischen Methoden zur Abscheidung solcher Schichten^[52,53], welche Nachteile in Form wenig konformer und wenig kristalliner Schichten mit sich bringen, gewinnen Methoden der metallorganischen Gasphasenabscheidung immer mehr an Bedeutung. CVD-Prozesse ermöglichen die Ausbildung konformer Schichten unter moderaten Bedingungen und unter Realisierung von hohen Aspektverhältnissen. Die Vorteile der MOCVD liegen dabei nicht zuletzt in den nahezu unerschöpflichen Möglichkeiten der molekularen Variationen der Ligandeneinheiten, über welche ein Moleküldesign derart erfolgen kann, dass es den jeweiligen Anforderungen auf optimale Weise genügt. Im Folgenden soll ein Überblick der prominentesten Vertreter verschiedener Klassen an Ruthenium-Verbindungen vorgestellt werden, welche als Präkursoren untersucht wurden oder sich bereits in der Anwendung befinden.

Zwei in der Literatur oft beschriebene Klassen an flüchtigen Ruthenium-Verbindungen bilden jene auf Basis von Carbonyl-Liganden (**A–C**) und die Komplexe des dreiwertigen Rutheniums mit Derivaten der β -Diketonat-Liganden (**D**) (Abbildung 1.6). Dabei wurden rein historisch betrachtet die Ruthenium-Carbonyl-Komplexe **A**

und **B** bereits vor der Entwicklung metallorganischer Präkursoren zur Abscheidung von Ruthenium-Schichten angewandt.

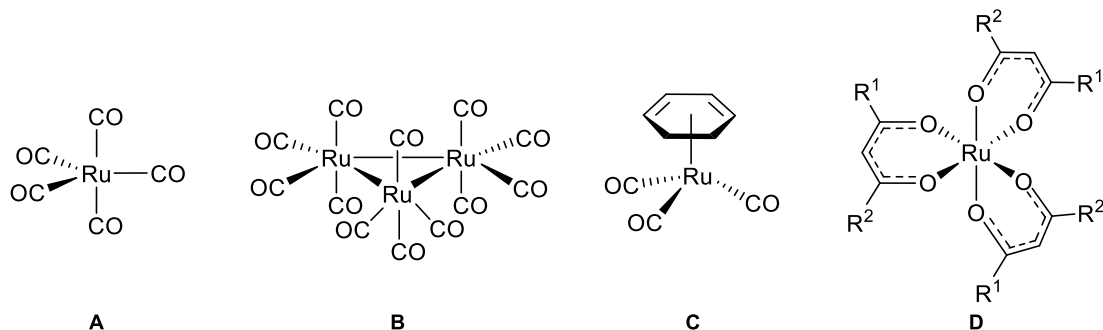


Abbildung 1.6: Ausgewählte Beispiele an Ruthenium-Komplexen mit Carbonyl-Liganden (**A–C**) und mit Liganden auf Basis von Acetylacetonat (**D**). **A:** [Ru(CO)₅], **B:** [Ru₃(CO)₁₂], **C:** [Ru(η⁴-cyclohexa-1,3-dien)(CO)₃], **D:** [Ru(β-diketonat)₃].

Die mononukleare Verbindung [Ru(CO)₅] (**A**) besitzt bereits einen hohen Dampfdruck bei niedrigen Temperaturen von unter 0 °C und ist entsprechend ihrer bei –18 °C einsetzenden Zersetzung nur bedingt für eine industrielle Anwendung geeignet. Dass es dennoch prinzipiell möglich ist, Dünnschichten an elementarem Ruthenium mithilfe von Komplex **A** abzuscheiden konnten BERRY *et al.* bereits im Jahr 1986 nachweisen.^[54] Die Abscheidung von elementarem Ruthenium ohne zusätzliches Reaktivgas konnte mit [Ru₃(CO)₁₂] (**B**) realisiert werden.^[55] VASILYEV *et al.* berichteten über die Abscheidung von elementarem Ruthenium ausgehend von [Ru(η⁴-cyclohexadien)(CO)₃] (**C**) in einem Temperaturbereich zwischen 110–275 °C.^[56] Die Verbindungskategorie der β-diketonatbasierten Ruthenium-Komplexe wurde in Bezug auf ihre thermischen Charakteristika von BYKOV *et al.* erstmalig untersucht, wobei sich das Derivat mit R₁ = Me, R₂ = CF₃ als besonders vielversprechend zur Abscheidung von RuO₂ herausstellte.^[57]

Eine weitere Klasse flüchtiger Ruthenium-Komplexe, welche zur Abscheidung rutheniumbasierter Schichten in der Literatur bereits untersucht wurden, lässt sich unter dem Begriff der Organometall-Ruthenium-Verbindungen zusammenfassen. Abbildung 1.7 gibt eine Übersicht der prominentesten und für eine potentielle Anwendung vielversprechendsten Vertreter dieser Verbindungskategorie.

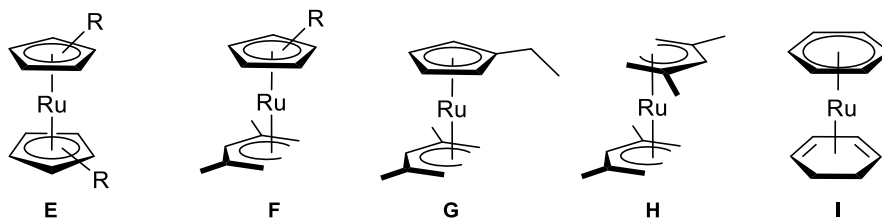
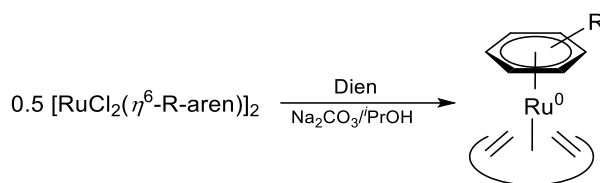


Abbildung 1.7: Ausgewählte Beispiele an Organometall-Ruthenium-Komplexen. **E:** [Ru(η⁵-Cp)₂], **F:** [Ru(η⁵-Cp)(dmpd)], **G:** [Ru(η⁵-Cp)(dmpd)], **H:** [Ru(η⁵-Cp)(dmpd)], **I:** Ru(R-η⁶-aren)(η⁴-dien).

Ruthenocen (**E**)^[58], welches im Jahr 1952 erstmalig von WILKINSON beschrieben wurde^[59], und dessen Derivate wie beispielsweise das [Ru(η⁵-Cp)₂]^[60] wurden zur Abscheidung von elementarem Ruthenium diskutiert. Letzteres Derivat konnte darüber hinaus auch in einer flüssigkeitsbasierten CVD gelöst in THF zur Abscheidung von

Ruthenium-Filmen auf Si/SiO₂-Oberflächen eingesetzt werden.^[61] [Ru(^{Et}Cp)₂] stellte sich aufgrund hoher Abscheidungsraten und dem sehr geringen Einbau von Störstellen in die Schichten zunächst als vielversprechender Präkursor heraus, konnte sich jedoch aufgrund der sehr hohen Herstellungskosten nie in einer industriellen Anwendung durchsetzen. TUCHSCHERER *et al.* berichteten von derartigen Ruthenocen-Derivaten, welche unter anderem SiMe₃-Einheiten aufweisen, was sich in einer deutlichen Erhöhung der Flüchtigkeit auswirkt. Ebenso wurden Pentadienyl-Derivate mit dem Liganden 2,4-Dimethylpentadienyl (dmpd) (**F**) beschrieben, welche mit R = *tert*-Butyl und SiMe₃ die höchsten Flüchtigkeiten unter den vorgestellten Verbindungen aufwiesen. Die Komplexe lassen sich vollständig und dabei zersetzungsfrei bei Normaldruck destillieren und in einem entsprechenden MOCVD-Prozess bei Temperaturen zwischen 360–415 °C auf einer Si/SiO₂-Oberfläche als elementares Ruthenium abscheiden.^[62] KAWANO *et al.* konnten unter Verwendung eines alkylierten Cyclopentadienyls den Komplex [Ru(^{Et}Cp)(dmpd)] (**G**) erhalten, dessen Zersetzungstemperatur mit 270 °C um etwa 80 °C gegenüber jener von [Ru(^{Et}Cp)₂] herabgesenkt werden konnte. Die Erkenntnis, dass der dmpd-Ligand einen positiven Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften der Zielverbindungen hat, führte letztlich zur Darstellung von [Ru(dmpd)₂] (**H**), welches mit 210 °C einen um nochmals 60 °C niedrigeren Zersetzungspunkt gegenüber dem heteroleptischen Komplex **G** besitzt. Die Verbindungen des Typs [Ru(η^6 -aren)(η^4 -dien)] wurden ebenfalls als flüchtige Komplexe mit Potential zur Abscheidung rutheniumbasierter Schichten beschrieben. So konnte beispielsweise der Ruthenium(0)-Komplex [Ru(η^6 -aren)(η^4 -cyclohexa-1,3-dien)] (**G**) von SCHNEIDER *et al.* als MOCVD-geeigneter Präkursor zur Abscheidung von elementarem Ruthenium bei einer Substrattemperatur von 300 °C in Gegenwart von Helium als Trägergas untersucht werden.^[49] Die Synthese der Komplexe geht dabei von der Umsetzung des Präkursors der Form [RuCl₂(η^6 -R-aren)]₂ mit dem entsprechenden Dien in einem Gemisch aus Natriumcarbonat in *iso*-Propanol aus (Schema 1.1). Unter den herrschenden reduktiven Bedingungen kann dabei zum einen Ruthenium(II) zu Ruthenium(0) reduziert werden und zum anderen dient das Ausfallen von Natriumchlorid als Triebkraft der Reaktion. Diese Methode zur Darstellung derartiger Komplex-Verbindungen wird hervorgehoben, da die für diese Arbeit noch von weiterem Interesse sein wird.



Schema 1.1: Darstellung der Ruthenium(0)-Komplexe des Typs [Ru(η^6 -aren)(η^4 -dien)] nach SCHNEIDER *et al.* mit Dien = Cyclohexa-1,3-dien, 1-Methyl-cyclohexa-1,4-dien, Cycloookta-1,5-dien.^[63]

Die dritte Klasse an flüchtigen Ruthenium-Verbindungen enthält *N*-Donor-Liganden. Abbildung 1.8 fasst die prominentesten Vertreter dieser Klasse zusammen, welche bereits in ihren thermischen Eigenschaften und auf ihre Anwendbarkeit in ALD und/oder CVD-Prozessen untersucht wurden.

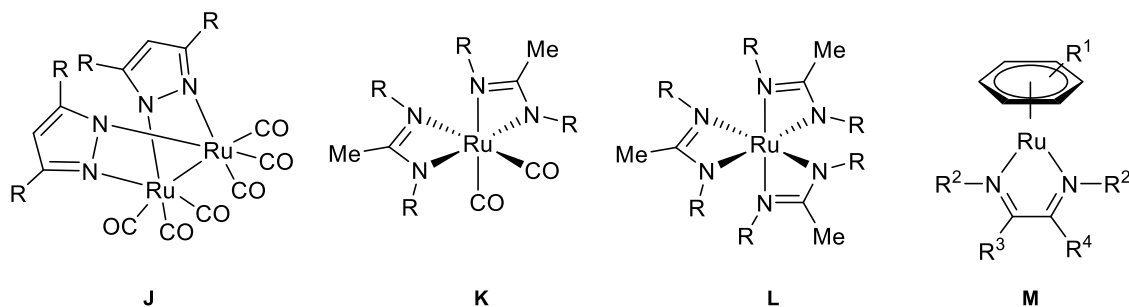
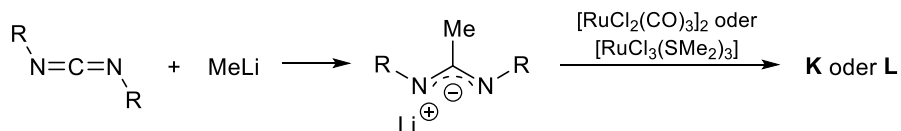


Abbildung 1.8: Ausgewählte Beispiele an Ruthenium-Komplexen mit *N*-Donor-Liganden. **J:** [Ru(R₂-pyrazol)(CO)₆], **K:** [Ru(R₂-amidinat)(CO)₂], **L:** [Ru(R₂-amidinat)₃], **M:** [Ru(η⁶-R¹-aren)(R²,R³,R⁴DAD)].

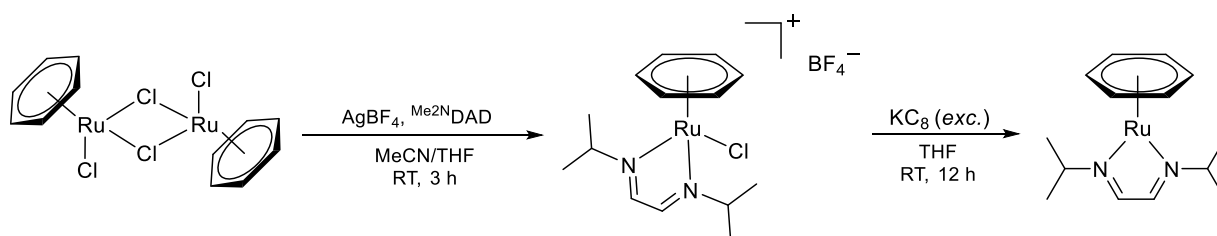
Die Verbindungen des Typs [Ru₂(R₂-pyrazol)₂(CO)₆] (**J**) mit R = *tert*-Butyl und CF₃ wurden von SONG *et al.* im Jahr 2003 beschrieben, wobei die Flüchtigkeit der Verbindungen von den Autoren als höher denn jener von [Ru₃(CO)₁₂] beschrieben wurde.^[64] Unter den beiden Derivaten von **J** wurde jenem mit R = CF₃ eine höhere Flüchtigkeit zugesprochen. Thermogravimetrische Analysen dieser Verbindungen zeigten einen Zerfall bei niedrigeren Temperaturen und einen höheren Gesamtmasseabbau im direkten Vergleich mit [Ru₃(CO)₁₂], was die These der höheren Flüchtigkeit bekräftigt. In CVD-Experimenten konnte die Abscheidung dünner Schichten an elementarem Ruthenium bei 400 °C mithilfe von Wasserstoff als Trägergas ebenso nachgewiesen werden, wie auch die Abscheidung von RuO₂, falls Sauerstoff dem Trägergas zugeführt wurde.^[64] Die Abscheidung von nahezu kontaminationsfreien Schichten an elementarem, polykristallinen Ruthenium-Filmen konnten GORDON und Mitarbeiter mithilfe des Präkursors [Ru(R₂-amidinat)₂(CO)₂] (**K**) mit R = *iso*-Propyl und *tert*-Butyl mittels gepulster CVD bei etwa 300 °C ohne die Zufuhr von Reduktionsmitteln erzielen.^[48] In Folgearbeiten dieser Gruppe konnte auch der flüchtige, heteroleptische Komplex [Ru(R₂-amidinat)₃] (**L**) erhalten werden, welcher ebenfalls einen sehr definierten, einstufigen Zerfall in einem Bereich von etwa 150–350 °C zeigte.^[65] Die Synthese dieser Verbindungen gelang dabei über eine elegante Eintopfsynthese, welche ausgehend von der Umsetzung einer Carbodiimid-Vorstufe mit Methylolithium zu einem intermediären Lithium-Amidinat führte, welches *in situ* in einer Salzeliminierungsreaktion zur Zielverbindung umgesetzt wurde. Das in Schema 1.2 gezeigte Verfahren kann dabei auch auf andere Metallhalogenide zur Darstellung entsprechender Komplexe übertragen werden.



Schema 1.2: Darstellung der Ruthenium-Amidinat-Komplexe **K** und **L** nach GORDON und Mitarbeitern.^[65]

Eine weitere Verbindungsklasse unter den Ruthenium-Komplexen mit *N*-Donor-Liganden ist jene des Typs [Ru(η⁶-R¹-aren)(R²,R³,R⁴DAD)], wobei R¹ meist Alkyl-Gruppen entspricht und R²–R⁴ sowohl Wasserstoffatomen als auch Alkyl-Gruppen entsprechen können. Die Chemie der Diazadien-Liganden in Kombination mit Übergangsmetallen ist seit einigen Jahrzehnten bekannt und sehr tiefgründig untersucht.^[66] Ruthenium-Komplexe mit Diazadien-Liganden wurden dabei vor allem durch die Arbeiten von TOM DIECK *et al.* in den

1980er Jahren populär.^[67–69] Während Ruthenium(II)-dichlorido-Komplexe mit η^6 -koordinierendem Aren-Liganden^[70] sowie Ruthenium(0)-Komplexe des Typs $[\text{Ru}(\eta^6\text{-aren})(\text{L})_2]$ mit $\text{L} = \text{PR}_3$ bereits bekannt waren^[71], widmeten sich TOM DIECK *et al.* der Synthese der Komplexe des allgemeinen Typs $[\text{Ru}(\eta^6\text{-aren})(\text{DAD})]$ (**M**).^[69] Die Syntheseführung der Autoren soll am Beispiel der Zielverbindung $[\text{Ru}(\text{benzol})(^i\text{PrDAD})]$ exemplarisch erörtert werden, da diese Verbindung und nahe strukturverwandte Komplexe Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind. Die Darstellung gelang über die Umsetzung des Präkursors $[\text{RuCl}_2(\text{benzol})]_2$ mit AgBF_4 und dem Neutralliganden in einem Gemisch aus Acetonitril und THF. Dabei wurde zunächst die ionische Zwischenstufe der Form $[\text{RuCl}(\text{benzol})(^i\text{PrDAD})][\text{BF}_4]$ erhalten und isoliert, welche dann in einer zweiten Stufe mit KC_8 in THF zum Ruthenium(0)-Komplex $[\text{Ru}(\text{benzol})(^i\text{PrDAD})]$ reduziert wurde (Schema 1.3).^[69] Den Autoren gelang es auf diese Weise, eine Reihe analoger, flüchtiger Ruthenium(0)-Komplexe zu erhalten. Ihre thermoanalytische Charakterisierung blieb jedoch aus. Das Potential dieser Verbindungen für eine Anwendung in ALD und/oder CVD-Prozessen blieb daher unbemerkt und wurde in der eigenen Arbeitsgruppe erst durch einige Vorarbeiten⁸ zur vorliegenden Dissertation deutlich. Im Rahmen dieser Vorarbeiten konnte ein analoger Komplex mit $\text{Aren} = \textit{para}$ -Cymol über die von TOM DIECK *et al.* etablierte Syntheseführung erhalten und auf seine thermischen Eigenschaften untersucht werden.



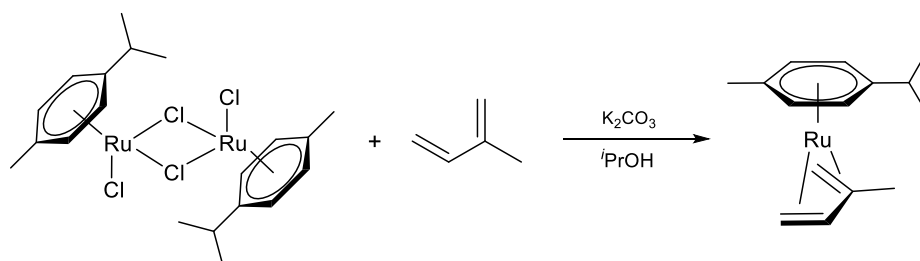
Schema 1.3: Darstellung von $[\text{Ru}(\text{benzol})(^i\text{PrDAD})]$ nach TOM DIECK *et al.*^[69]

Thermogravimetrische Untersuchungen von $[\text{Ru}(p\text{-cymol})(^i\text{PrDAD})]$ wiesen in Bezug auf einen niedrigen Schmelzpunkt und einer guten Verdampfbarkeit auf ein gewisses Potential dieses Komplexes für eine Anwendbarkeit in ALD- und/oder CVD-Prozessen hin. Der Nachteil dieser Verbindung beziehungsweise der gesamten Verbindungsklasse für eine industrielle Anwendbarkeit liegt jedoch in deren synthetischen Zugang. So verursacht beispielsweise die Verwendung von AgBF_4 in großen Mengen einen hohen Kostenfaktor, während die im Überschuss notwendigen Umsetzungen mit dem sehr starken Reduktionsmittel KC_8 für eine industrielle Handhabung ein zu hohes Gefahrenpotential mit sich bringen könnte. Neben diesem schwierigen synthetischen Zugang wurde $[\text{Ru}(p\text{-cymol})(^{\text{NMe}_2}\text{DAD})]$ sowie einige weitere Derivate dieser Verbindungsklasse bereits in einem Patent des Anwenders L’AIR LIQUIDE beansprucht.^[72] Dabei decken die Beanspruchungen sehr umfangreich η^6 -koordinierende Aren-Liganden sowie diverse Derivate des Diazadien-Liganden in Kombination mit einem Ruthenium(0)-Metallzentrum ab. Diese Komplexe werden allgemein zur Abscheidung dünner Filme an elementarem Ruthenium oder an RuO_2 diskutiert.⁹ Die Synthese der Zielverbindungen wurde

⁸ Es handelte sich dabei um Vorarbeiten von NICHOLAS RAU, welche im Rahmen einer zeitlich begrenzten Postdoc-Stelle innerhalb der eigenen Arbeitsgruppe durchgeführt wurden. Die Ergebnisse liegen aufgrund einer Industriekooperation nur intern vor und wurden nicht veröffentlicht.

⁹ Zur Abscheidung von elementarem Ruthenium wurde Wasserstoff als Träger- und Reaktivgas verwendet, wohingegen bei ansonsten analogen Bedingungen die Verwendung von Sauerstoff zu Schichten an RuO_2 führte.

dabei nach der in Schema 1.3 gezeigten Strategie realisiert, aber lediglich für die beiden Verbindungen $[\text{Ru}(\text{benzol})(^{\text{R}}\text{DAD})]$ mit $^{\text{R}}\text{DAD}$ = Glyoxal-bis(*iso*-propylimin) ($^{\text{iPr}}$ DAD) und Glyoxal-bis(dimethylhydrazon) ($^{\text{NMe}_2}$ DAD) aufgeführt. Aufgrund des bereits beschriebenen Potentials von $[\text{Ru}(p\text{-cymol})(^{\text{NMe}_2}\text{DAD})]$ als alternativer Präkursor war es daher von Interesse über einen alternativen synthetischen Zugang, der sich als kostengünstiger und industriell besser realisierbar erweisen sollte, diese Verbindung zu erhalten und thermisch zu charakterisieren. Ein möglicher alternativer Zugang wurde im Jahr 2009 in einer Patentschrift beschrieben.^[73] Die koreanischen Erfinder gingen dabei ähnlich zu den bereits diskutierten Arbeiten von SCHNEIDER *et al.* vor (vgl. Schema 1.1) und setzten dafür den Präkursor $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymol})]_2$ mit dem jeweiligen Dien (hier: Isopren) sowie Na_2CO_3 in *iso*-Propanol um (Schema 1.4).

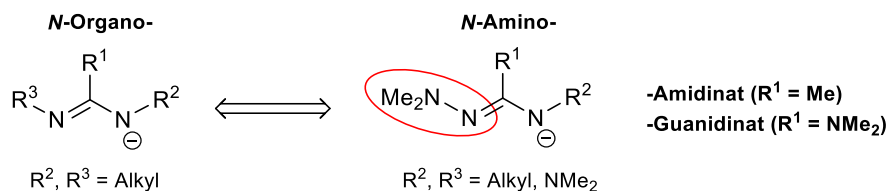


Schema 1.4: Darstellung von $[\text{Ru}(p\text{-cymol})(\text{isopren})]$ nach HAN, KIM und KOH.^[73]

1.2 AUFGABENSTELLUNG

Das erste Kapitel der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung ausgewählter flüchtiger Metallkomplexe sowie mit der Untersuchung derer thermischen Eigenschaften. Im Fokus standen dabei Komplexe des Cobalts und Rutheniums. Das Ligandkonzept wurde aber auch an anderen Metallen des p-, d- und f-Blocks exemplarisch untersucht. Die übergeordnete Zielsetzung war die Evaluierung einer potentiellen Anwendbarkeit der Verbindungen als alternative Präkursoren in Prozessen der (metall-organischen) chemischen Gasphasenabscheidung ((MO)CVD) bzw. der Atomlagenabscheidung (ALD). Die Einschätzung einer möglichen Anwendbarkeit sollte in Bezug auf deren synthetische Zugänglichkeit, gute Handhabbarkeit, Langzeitstabilität und Lagerbarkeit erfolgen. Darüber hinaus sollten die thermischen Eigenschaften im Sinne eines möglichst niedrigen Schmelzpunkts, einer guten und zersetzungsfreien Verdampfbarkeit und eines definierten thermischen Zerfalls eingeordnet werden. Die Gliederung dieses Kapitels sieht neben der Beschreibung der Ligand-Synthesen zunächst die Diskussion der erhaltenen Cobalt-Komplexe vor. Anschließend folgen die Ergebnisse der synthetisierten Ruthenium-Komplexe, gefolgt von der Diskussion weiterer flüchtiger Hauptgruppen-, Übergangsmetall- und Seltenerdmetall-Komplexen.

Die Komplexverbindungen sollten primär auf Ligandensystemen mit *N*-Amino- und *N*-Organo-Amidinat- und -Guanidinat-Liganden basieren. Bei ersteren handelt es sich um Amidinat- und Guanidinat-Liganden, welche an ihrer jeweiligen Grundeinheit um mindestens eine stickstoffgebundene Dimethylamino-Einheit erweitert wurden und somit formal eine Hydrazin-Einheit mit einer labilen Stickstoff-Stickstoff-Einfachbindung als erwartete Sollbruchstelle aufweisen. Dem gegenüber standen die *N*-Organo-substituierten Amidinat- und Guanidinat-Liganden, welche literaturbekannt sind und daher auch als klassische Liganden bezeichnet werden (Schema 1.5). Ein besonderer Fokus dieser Arbeit lag in der Frage nach den Vor- und Nachteilen der jeweiligen Ligandensysteme in Zusammenhang mit deren Einfluss auf die thermischen Eigenschaften der Zielverbindungen.



Schema 1.5: Strukturelle Beziehung zwischen *N*-Organo- und *N*-Amino-Amidinat- und -Guanidinat-Liganden. Eingekreist ist die Hydrazin-Einheit entsprechender *N*-Amino-substituierter Liganden.

Bei den Cobalt-Verbindungen sollten ausschließlich homoleptische Cobalt(II)-Komplexe mit zwei mono-anionischen *N*-Organo- bzw. *N*-Amino-Liganden untersucht werden. Erstere vermögen aufgrund der fehlenden zusätzlichen *N*-Donoren das Metallzentrum lediglich über eine 1,3-Koordination zu komplexieren,

wohingegen für Komplexe der *N*-Amino-substituierten Verbindungen eine 1,4-Koordination unter Ausbildung fünfgliedriger Ringsysteme erwartet wird (Abbildung 1.9). Bei den Untersuchungen war der Einfluss der beiden Ligandklassen, insbesondere der Einfluss unterschiedlicher Substituenten im jeweiligen Ligandenrückgrat auf die Eigenschaften der Verbindungen von Interesse. Die Betrachtung unterschiedlicher Substituenten im Ligandenrückgrat innerhalb einer Ligand- bzw. Komplexklasse sollte Aufschluss darüber geben, wie sich deren spezifische Eigenschaften durch Einführung von beispielsweise einer weiteren Dimethylamino-Einheit gegenüber einer Alkyl-Einheit ändern. Dabei sollte auch ein möglicher Unterschied zwischen einer erwartungsgemäß stabileren Stickstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung in Komplexen klassischer Liganden gegenüber einer labileren Stickstoff-Stickstoff-Einfachbindung in den hydrazinbasierten Liganden untersucht werden. Auch die Substitution mit zunehmend sterisch anspruchsvollen Resten oder einer asymmetrischen Substitution sollte in Bezug auf eine Zunahme der Instabilität ebenso untersucht werden, wie die Auswirkungen eines zunehmenden Molekulargewichts der Verbindungen. Grundlage zur Ermittlung und Interpretation dieser Eigenschaften sollten thermogravimetrische Analysen sein.

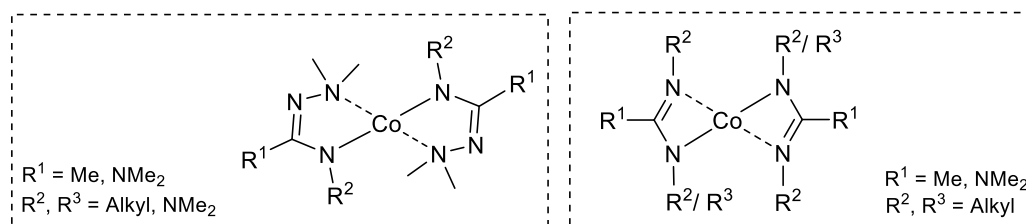


Abbildung 1.9: Grundlegende Strukturmodelle der zu untersuchenden Cobalt(II)-Komplexe mit *N*-Amino- (links) und *N*-Organo-Amidinat- und -Guanidinat-Liganden (rechts).

In ersten Arbeiten zur Darstellung flüchtiger, heteroleptischer Ruthenium(II)-Verbindungen sollen Komplexe mit ausgewählten, hydrazinbasierten Liganden untersucht werden. Dabei standen zum einen Ruthenium-Carbonyl-Komplexe, zum anderen solche des Typs $[\text{RuX}(p\text{-cymol})(\text{L})]$ mit X = monoanionischer Ligand, L = hydrazinbasierter Ligand oder cyclopentadienylbasierte Ruthenium-Komplexe im Fokus der Untersuchungen. Der Vergleich mit literaturbekannten Ruthenium-Komplexen auf Basis klassischer Ligandsysteme in Bezug auf deren thermischen Eigenschaften war dabei von Interesse (Abbildung 1.10, Teil 1).

Im zweiten Teil der Arbeiten zu flüchtigen Ruthenium-Komplexen lag der Schwerpunkt in der Ermittlung der thermischen Eigenschaften entsprechender Verbindungen mit *N*-Organo-substituierten Liganden des Typs $[\text{RuX}(\text{aren})(\text{L})]$ mit X = monoanionischer Ligand, aren = *para*-Cymol, Benzol und L = klassischer Amidinat- oder Guanidinat-Ligand. Da diese Verbindungsklasse in der Literatur nahezu unbekannt war, galt es deren Potential für eine mögliche Anwendung zu ermitteln (Abbildung 1.10, Teil 2).

Im dritten Teil sollten Ruthenium(0)-Komplexe mit einem η^6 -koordinierenden Aren-Liganden sowie einem neutralen Diazadien-Liganden untersucht werden. Dabei galt es zunächst die literaturbekannte, industriell nicht attraktive Darstellungsmethode solcher Verbindungen derart weiterzuentwickeln, dass der Erhalt der Zielverbindungen auch technisch realisierbar ist. Bei den Untersuchungen der Verbindungen stand zum einen der Einfluss unterschiedlicher Aren-Liganden im Fokus. Zum anderen sollte für jeden untersuchten Aren-Ligand ermittelt werden, inwiefern sich die Substitution an den koordinierenden Stickstoffatomen des Diazadien-Liganden auf die thermischen Eigenschaften der jeweiligen Zielverbindung auswirkt (Abbildung 1.10, Teil 3).

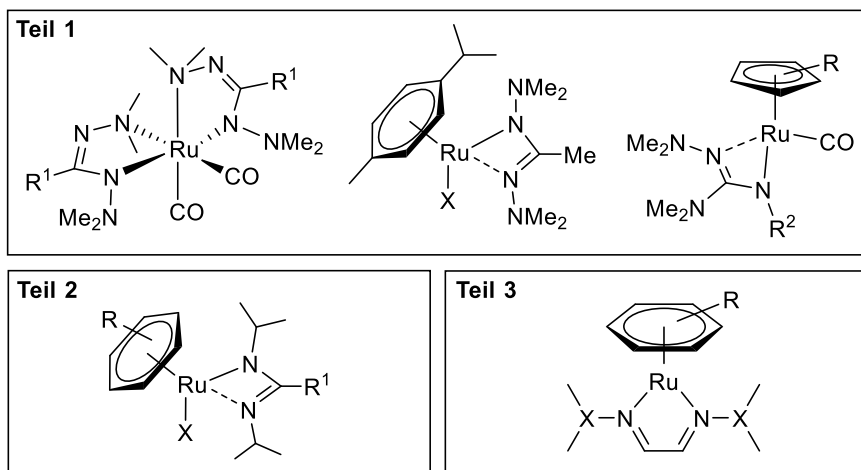


Abbildung 1.10: Strukturformeln der zu untersuchenden Ruthenium-Zielkomplexe mit *N*-Amino- und *N*-Organo-Amidinat- und -Guanidin-Liganden sowie mit Diazadien-Liganden ($X = CH, N$). Eine Definition der Reste R und R^1 und des monoanionischen Liganden X soll dem Diskussionsteil nicht vorweggenommen werden.

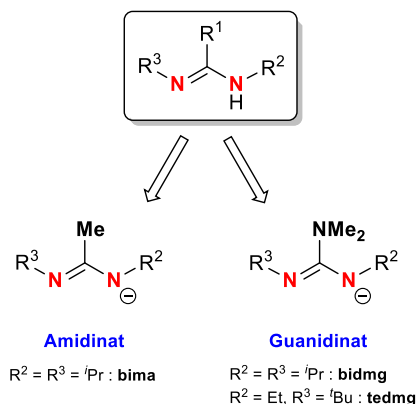
Im letzten Teil dieses Kapitels sollten ausgewählte flüchtige Hauptgruppen-, Übergangsmetall- und Seltenerdmetall-Komplexe mit hydrazinbasierten Ligandensystemen untersucht werden. Als Metalle wurden dabei Indium, Mangan, Eisen, Nickel, Palladium, Kupfer, Zink, sowie Yttrium und Cer gewählt. Dabei galt es einen grundlegenden Einblick in das thermische Verhalten solcher Zielverbindungen und in die Breite des Potentials der gesamten Verbindungs- bzw. Ligandenklasse zu erlangen. Im Fall der Seltenerdmetall-Verbindungen wurden Vergleiche mit Komplexen auf Basis klassischer *N*-Organo-substituierter Liganden durchgeführt. Für Verbindungen des Cers sollte zudem die Bildung von CeO_2 näher untersucht werden.

1.3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

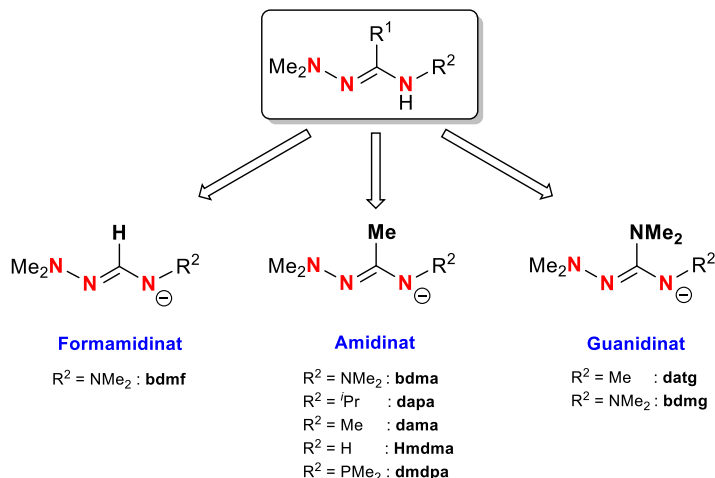
1.3.1 Beschreibung der Liganden

Die in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten Liganden zur Darstellung flüchtiger Metallkomplexe können in drei Gruppen eingeteilt werden. Dabei lassen sich klassische Liganden des Typs *N*-Organo-Amidinat- und -Guanidinat beschreiben sowie dazu formal verwandte *N*-Amino-Amidinat- und -Guanidinat Analoga. Letztere besitzen eine oder zwei Stickstoff-Stickstoff-Einfachbindung im Rückgrat und leiten sich vom Hydrazin ab. Des Weiteren wurden Untersuchungen mit Liganden aus der Klasse der Diazadiene unternommen, welche sich ebenfalls in *N*-Organo- und *N*-Amino-Derivate einteilen lassen. Abbildung 1.11 zeigt eine Übersicht aller relevanten Liganden in ihrer anionischen Form, sowie deren Abkürzungen.

N-Organo-Amidinat- und -Guanidinat-Liganden



N-Amino-Amidinat- und -Guanidinat-Liganden



Diazadien-Liganden

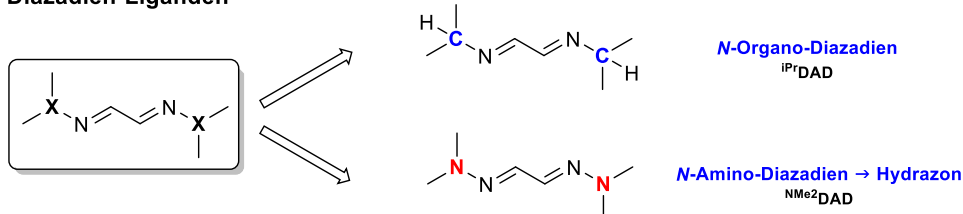
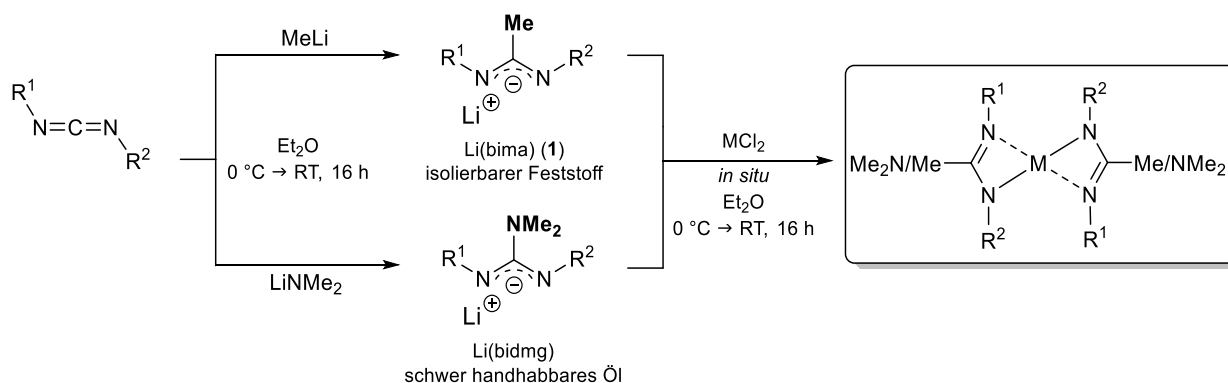


Abbildung 1.11: Übersicht der in dieser Arbeit in den Fokus gerückten Liganden mit den entsprechenden Abkürzungen sowie deren systematische Einteilung in verschiedene Ligand-Klassen. Die protonierten Neutralverbindungen von bidmg und tedmg wurden nicht als Neutralliganden isoliert, sondern *in situ* erzeugt und direkt weiter umgesetzt. Die Bedeutungen der Abkürzungen können dem Abkürzungsverzeichnis entnommen werden.

1.3.1.1 Darstellung der klassischen *N*-Organo-Amidinat- und -Guanidinat-Liganden

Die Darstellung klassischer *N*-Organo-Amidinat- und -Guanidinat-Liganden gelingt am besten über die Umsetzung eines entsprechenden Carbodiimids mit Methyllithium unter Erhalt eines Acetamidinats oder mit Lithiumdimethylamid unter Erhalt eines Dimethylguanidinats. Über die Carbodiimid-Vorstufe kann das *N*-Substitutionsmuster des Ligandenrückgrats gesteuert werden. Die verwendeten Carbodiimide wurden i. d. R. kommerziell erworben. Ein wesentlicher Vorteil der Synthese von Metallkomplexen auf Basis dieser Ligandensysteme ist die nicht notwendige Isolierung der Lithiumamidinate bzw. -guanidinate, welche für eine entsprechende Salzeliminierungsreaktion mit Metallhalogeniden eingesetzt werden. Schema 1.6 zeigt die generelle Reaktionsführung zum Erhalt von Komplexverbindungen mit bivalentem Zentralatom und *N*-Organo-Amidinat- oder -Guanidinat-Liganden. Das jeweilige Carbodiimid wurde dabei in flüssiger Form zu einer Lösung von MeLi oder LiNMe₂ in Diethylether bei 0 °C gegeben und nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden, wobei sich das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmen konnte, *in situ* mit dem jeweiligen Metallhalogenid bei 0 °C versetzt. Nach Aufarbeitung konnten die jeweiligen Zielverbindungen mittels Sublimation im Feinvakuum aus den eingedampften Filtraten analysenrein isoliert werden.



Schema 1.6: Allgemeine Darstellung von Komplexverbindungen mit bivalentem Zentralatom auf Basis *N*-Organo-substituierter Amidinat- und Guanidinat-Liganden über die *in situ* Generierung des entsprechenden Lithiumamidinats bzw. -guanidinats und anschließender Salzeliminierungsreaktion (R¹, R² = Alkyl, Aryl, Silyl).

Das Lithiumguanidinat liegt als hochviskoses Öl vor, welches schwer handhabbar war, da es nicht gänzlich von eingeschlossenen Resten an Lösungsmittel zu befreien war und deswegen nicht gezielt isoliert wurde. Die protonierte Neutralverbindung dieses Liganden kann problemlos durch wässrige Aufarbeitung der Lithiumverbindung erhalten werden, was bereits in der Literatur beschrieben wurde.^[74] Eine analoge Vorgehensweise wurde auch zum Erhalt eines entsprechenden Amidins aus dem Lithiumamidinat beschrieben.^[75] Entgegen der Lithiumverbindung des Guanidinats ist die des Amidinats Li(bima) (1) jedoch gut isolierbar, da sie nach Eindampfen des Reaktionsgemischs und Waschen mit *n*-Hexan als farbloses Pulver erhalten wird.^[76] Im Rahmen dieser Arbeit wurde in der Regel auf die beschriebene Eintopfsynthese zur Darstellung der Metallkomplexe zurückgegriffen. In wenigen Ausnahmen war es jedoch zielführender, die Salzeliminierungsreaktion nicht *in situ*, sondern über die Einwaage der Lithiumverbindung und des Metallhalogenid-Präkursors durchzuführen.

1.3.1.2 Darstellung der hydrazinbasierten *N*-Amino-Amidin- und -Guanidin-Liganden

Die hydrazinbasierten Liganden waren zum Teil literaturbekannt oder wurden in der eigenen Arbeitsgruppe entwickelt beziehungsweise auf Basis vorhandener Literatur optimiert. Dabei unterscheidet sich der synthetische Zugang zu den protonierten Neutralliganden meist sehr stark, weswegen die Synthesen im Folgenden getrennt voneinander beschrieben werden. Die Diskussion beginnt beim Formamidin Hbdfm (2), gefolgt von den Acetamidinen Hdapa (3), Hdama (4), Hbdma (5), H₂mdma (6) und Hdmdpa (7) hin zu den Guanidinen Hdatg (8) und Hbdfm (9) (Abbildung 1.12).

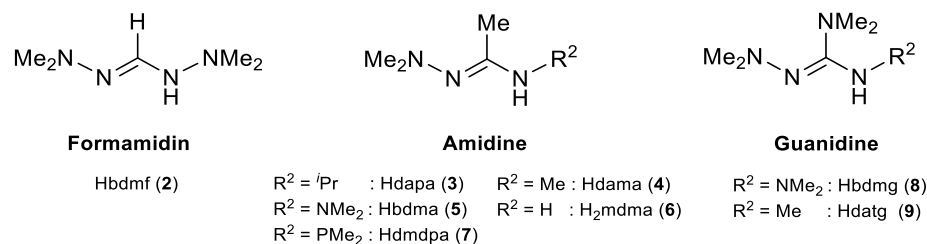
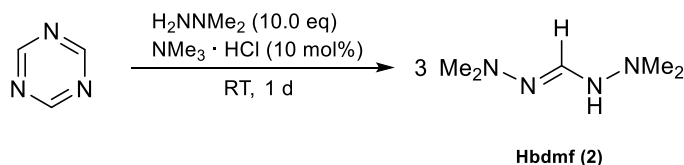


Abbildung 1.12: Übersicht der erhaltenen *N*-Amino-Amidin- und -Guanidin-Liganden (2–9).

Beschreibung des Formamidins Hbdfm (2)

Der Formamidin-Ligand *N,N'*-Bis(dimethylamino)-formamidin (Hbdfm, 2) wurde im Jahr 1957 erstmalig beschrieben.^[77] Dessen Synthese wurde in der eigenen Arbeitsgruppe von PULZ optimiert.^[78] Hbdfm (2) konnte gemäß Schema 1.7 in einer lösungsmittelfreien Umsetzung von *s*-Triazin mit *N,N*-Dimethylhydrazin erhalten werden. Die Reaktion verläuft über einen nukleophilen Ringabbau¹⁰, wofür stöchiometrisch betrachtet sechs Äquivalente an Dimethylhydrazin notwendig sind, um aus einem Äquivalent des *s*-Triazins letztlich drei Äquivalente Hbdfm (2) zu generieren. In der Praxis erwies sich ein Überschuss an *N,N*-Dimethylhydrazin (10.0 Äquivalente) und die Zugabe eines Katalysators ($\text{NMe}_3 \cdot \text{HCl}$) in einer Konzentration von 10 mol% bezogen auf Dimethylhydrazin als vorteilhaft.



Schema 1.7: Darstellung von Hbdfm (2).

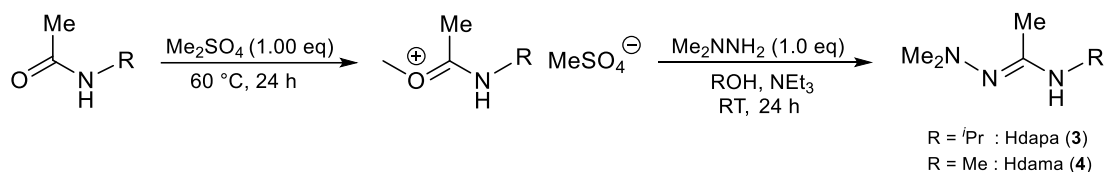
Die Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von THF, was das Ausfallen eines Feststoffs zur Folge hatte, welcher mittels Filtration abgetrennt wurde. Aufgrund der hohen Flüchtigkeit der Verbindung 2 musste das erhaltene Filtrat im Feinvakuum bei 0 °C vom Lösungsmittel befreit werden. Der ölige Rückstand wurde letztlich mehrmals gefriergetrocknet und konnte mittels einer Unterdruckdestillation weiter aufgereinigt werden.

¹⁰ Zunächst wird das *s*-Triazin zu drei Äquivalenten des Dimethylformimidohydrazids umgesetzt, welche dann in einem zweiten nukleophilen Substitutionsschritt unter Eliminierung von Ammoniak zu Hbdfm (2) weiter reagieren.

Hbdfm (2) ist ein farbloser Feststoff, welcher bereits bei Handwärme flüssig wird. Der Schmelzpunkt wurde von PULZ über thermogravimetrische Analysen auf etwa 28 °C bestimmt.^[78] Die Charakterisierung erfolgte über ¹H- und ¹³C-NMR-, sowie IR-Spektroskopie, ESI(+)-Massenspektrometrie und Elementaranalyse und stimmt mit jener Analytik von PULZ gut überein. Ein *Upscaling* der Synthese konnte im Rahmen dieser Arbeit für 20.0 g bzw. 247 mmol an *s*-Triazin erfolgreich durchgeführt werden.

Beschreibung der Acetamidin-Liganden Hdapa (3), Hdama (4), Hbdma (5), H₂mdma (6) und Hdmdpa (7)

Die Synthesen der Acetamidin-Liganden Hdapa (3) Hdama (4) wurden in Anlehnung an die Literatur gemäß Schema 1.8 durchgeführt.^[79] In der Publikation wurde in diesem Zusammenhang lediglich die Synthese von Hdama (4) beschrieben, welche aber in analoger Weise auf die von Hdapa (5) übertragen werden konnte und bereits von SCHORN beschrieben wurde.^[80] *N*-Methylacetamid wurde kommerziell erworben, während *N*-*iso*-Propylacetamid durch eine Reaktion aus *iso*-Propylamin und Acetylchlorid in Diethylether bei 0 °C dargestellt wurde. Die Umsetzung der *N*-Akylacetamide mit Dimethylsulfat führte zu einer Methylierung des Sauerstoffs, wodurch eine gute Abgangsgruppe für die folgende nukleophile Substitution mit *N,N*-Dimethylhydrazin generiert wurde.

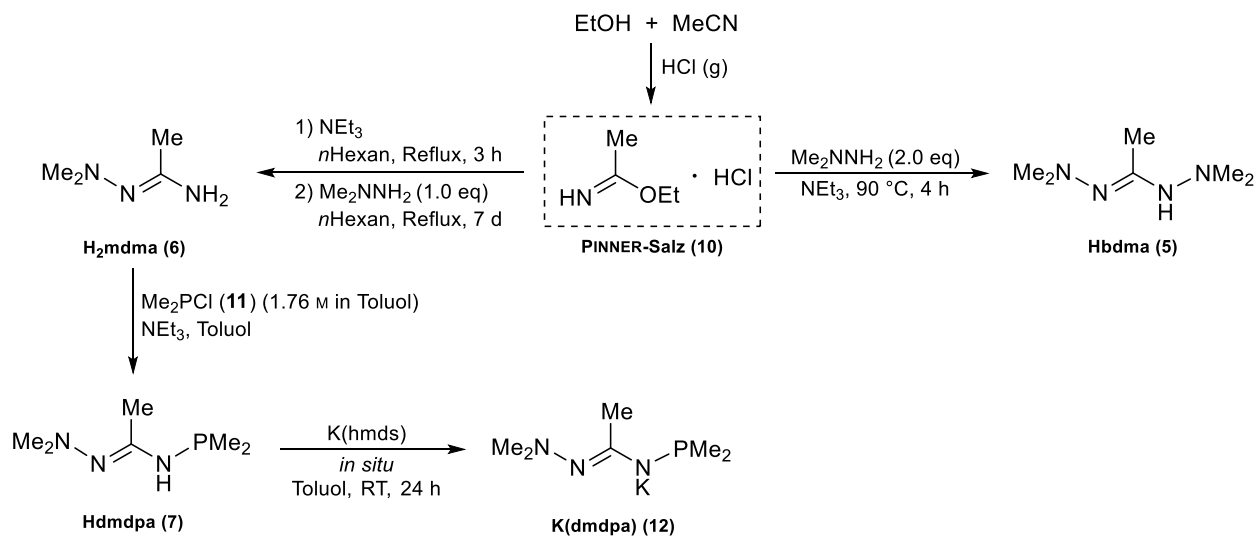


Schema 1.8: Darstellung von Hdapa (3) und Hdama (4).^[79]

Die Verbindungen Hbdma (5) und H₂mdma (6) wurden ausgehend von Acetimididoesterhydrochlorid (10), dem sogenannten PINNER-Salz, über die Umsetzungen mit *N,N*-Dimethylhydrazin erhalten (Schema 1.9). Dabei wurde das PINNER-Salz zunächst über eine literaturbekannte Reaktion aus Ethanol und Acetonitril unter Einleitung von Chlorwasserstoffgas bei tiefen Temperaturen erhalten.^[81,82] Die Darstellung von H₂mdma (6) wurde in der Literatur beschrieben, konnte jedoch auf diese Weise nicht nachvollzogen werden.^[79] Auch die von SCHORN beschriebene Darstellung^[80] konnte nicht reproduziert werden, weswegen letztlich eine eigene Vorgehensweise entwickelt wurde. Dafür wurde das PINNER-Salz unter Luftausschluss in *n*-Hexan vorgelegt und mit äquimolaren Mengen Triethylamin als Hilfsbase versetzt und für drei Stunden unter Rückflussbedingungen erhitzt. Nach Filtration des warmen Reaktionsgemischs wurde zum Filtrat ein Äquivalent *N,N*-Dimethylhydrazin gegeben und das Gemisch über eine Woche unter Rückflussbedingungen erhitzt (Schema 1.9).¹¹ Eine Aufarbeitung war nicht nötig, da alle Edukte im Feinvakuum entfernt werden konnten. Die finale Aufreinigung erfolgte mittels Sublimation von Verbindung 6 im Feinvakuum bei 60 °C mit einer Ausbeute von 23%.

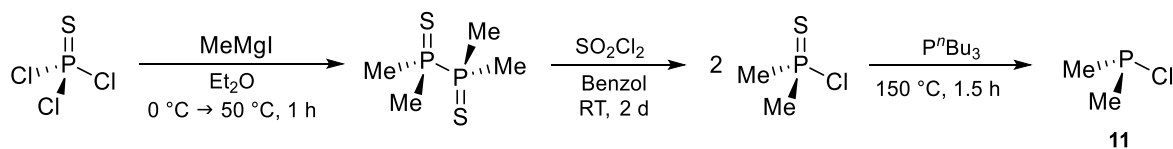
¹¹ Untersuchungen des Gemischs mittels ¹H-NMR-Spektroskopie zeigten auch nach sieben Tagen keinen vollständigen Umsatz der Reaktion. Es wurde entschieden die Reaktion abubrechen und aufzuarbeiten.

Der Ligand Hbdma (5) wurde gemäß der Vorschrift von SCHORN über die Umsetzung des PINNER-Salzes mit zwei Äquivalenten *N,N*-Dimethylhydrazin erhalten, wobei ebenfalls Triethylamin als Hilfsbase eingesetzt wurde. Es wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Bestätigung des analysenreinen Erhalts von Hbdma (5) durchgeführt.



Schema 1.9: Darstellung des PINNER-Salzes Acetimidooesterhydrochlorid (10)^[81] und davon ausgehend die Darstellung von H₂mdma (6) und von Hbdma (5).^[80] Hdmtpa (7) wird ausgehend von H₂mdma (6) durch die Umsetzung mit Me₂PCl erhalten. Wegen der extremen Luftempfindlichkeit wurde dieses *in situ* zum stabileren K(dmdpa) (12) umgesetzt.

Ausgehend von H₂mdma (2) wurde der Ligand Hdmtpa (7) erhalten, welcher in der Arbeitsgruppe bereits Gegenstand nicht-veröffentlichter Arbeiten von SCHORN und PULZ war.^[83] Diese Arbeiten zielten auf den Erhalt von Komplexen der Trierle mit diesem Liganden ab, auf welche hier nicht näher eingegangen werden soll. Für die Darstellung von 7 wurde zunächst Me₂PCl (11) in einer mehrstufigen Reaktion synthetisiert, welche einerseits auf angepassten Vorschriften von literaturbekannten Zwischenstufen^[84,85] und andererseits auf Vorschriften aus der eigenen Arbeitsgruppe beruhte. Die vollständige Syntheseroute ist in Schema 1.10 gezeigt, wobei die Zielverbindung Me₂PCl (11) für eine bessere Handhabung und zur Langzeitlagerung letztlich in Toluol aufgenommen wurde.



Schema 1.10: Nicht stöchiometrisch dargestellte, mehrstufige Synthese von Me₂PCl (11). Entstandene Nebenprodukte sind nicht gezeigt.

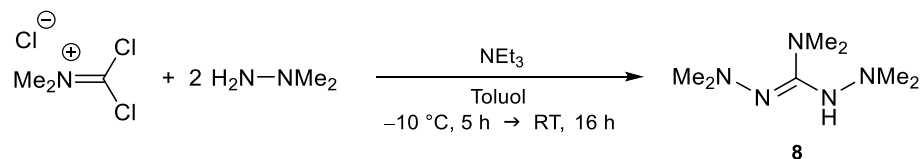
Zur Darstellung von Hdmtpa (7) wurde H₂mdma (6) mit Triethylamin in Toluol vorgelegt und mit der toluolischen Lösung von Me₂PCl (11) versetzt. Die Untersuchungen mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie zeigten bereits nach einer Stunde kein Vorhandensein von Me₂PCl (11). Neben dem Produktsignal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_P = 11.9$ ppm wurde stets das Signal einer weiteren Spezies bei $\delta_P = -58.5$ ppm detektiert.

Die Bildung einer weiteren Verbindung wurde auch optisch unmittelbar nach Ausschleusen des NMR-Röhrchens aus der Glovebox beobachtet. Mittels Einkristallstrukturanalyse konnte in der Arbeitsgruppe das Oxidationsprodukt von **11** in Gestalt von Dimethylphosphonsäureanhydrid $\text{O}(\text{POMe}_2)_2$ identifiziert werden, welches kristallographisch im Jahr 2002 erstmalig charakterisiert wurde.^[86] Die Verbindung selbst wurde im Jahr 1951 in der Literatur erstmals erwähnt, jedoch nie als ein Oxidationsprodukt eines vergleichbaren Strukturmotivs diskutiert.^[87] Das Signal in den ^{31}P -NMR-Experimenten bei $\delta_{\text{P}} = -58.5$ ppm stimmt mit dem Literaturwert für $\text{O}(\text{POMe}_2)_2$ von $\delta_{\text{P}} = -52.6$ ppm¹² gut überein.^[88] Der protonierte Neutralligand Hdmdpa (**7**) kann zwar durch Umkondensation aufgereinigt werden, jedoch war eine eingehende Charakterisierung mit Ausnahme einer ESI(+)-massenspektrometrischen Analyse¹³ aufgrund der extremen Luftempfindlichkeit nicht realisierbar. Handhabung und Lagerung¹⁴ des Neutralliganden waren nur in einer toluolischen Lösung möglich. Deshalb wurde entschieden, die wesentlich stabilere und besser handzuhabende Kaliumverbindung $\text{K}(\text{dmdpa})$ (**12**) zu synthetisieren, welche durch Zutropfen der Reaktionslösung von **7** zu einer Lösung von $\text{K}(\text{hmds})$ in Toluol erhalten wurde. Dieses ist bei Lagerung in der Glovebox langzeitstabil und wurde für weitere Metallierungsreaktionen eingesetzt.

Beschreibung der Guanidine Hbdmg (**8**) und Hdatg (**9**)

Die Synthese des guanidinbasierten Liganden Hbdmg (**8**) wurde im Rahmen der eigenen Bachelorarbeit unter der Leitung von SCHLECHTER erstmalig beschrieben.^[89] Dabei war die Syntheseführung in Bezug auf Edukte, Hilfsbase und Lösungsmittel identisch. Die genauen Parameter für Reaktionszeit und -temperatur sowie eine optimierte Aufarbeitung war zu jener Zeit noch nicht final entwickelt. Die nötigen Reaktionsparameter einer optimalen Synthese wurden in Bezug auf die Ausbeute und die selektive Bildung von Hbdmg (**8**) letztlich von PULZ ermittelt.^[78]

Die Darstellung von Hbdmg (**8**) erfolgte über die in Schema 1.11 gezeigte Umsetzung des Phosgenderivats Dichloromethylendimethyliminiumchlorid mit zwei Äquivalenten *N,N*-Dimethylhydrazin in Toluol bei -10 °C über einen Zeitraum von fünf Stunden. Es handelt sich dabei um eine doppelte nukleophile Substitutionsreaktion des Phosgenderivats durch *N,N*-Dimethylhydrazin.



Schema 1.11: Darstellung von Hbdmg (**8**).

¹² Das NMR-Experiment der Literaturquelle wurde in THF gemessen, das eigene in C_6D_6 .

¹³ Es handelte sich um eine Spritzenpumpenmessung, bei welcher in der Glovebox eine HAMILTON-Spritze einer Lösung der Verbindung aufgezogen und unter Schutzgas direkt in das Massenspektrometer injiziert wurde.

¹⁴ Eine Lagerung war in der toluolischen Lösung nur bei -24 °C für wenige Tage möglich. Bei einem größeren Ansatz ist die Verwendung eines Schlenkkolbens mit Teflonventil zu empfehlen.

Zum Abfangen von entstehendem Chlorwasserstoff wurde Triethylamin als Hilfsbase eingesetzt, welches während der Reaktion zur Ausfällung von Triethylammoniumchlorid als Triebkraft der Reaktion führte. Für eine optimale Reaktionsführung ist zum einen das Einhalten der Temperatur zur Vermeidung von Nebenprodukten, zum anderen die Aufarbeitung mit wässriger KOH zum Abfangen von Chlorwasserstoff essentiell.¹⁵ Hbdmg (**8**) wurde nach destillativer Aufreinigung in Form eines farblosen Öls erhalten und mittels ¹H-NMR, ¹³C-NMR- und IR-Spektroskopie, sowie ESI(+)-Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert. Die erhaltenen Daten stimmten mit den von PULZ erhaltenen Daten überein.^[78]

Im Rahmen der eigenen Bachelorarbeit erfolgte eine strukturelle Charakterisierung des Hydrochlorids des Liganden Hbdmg · HCl (**13**) mittels Einkristallstrukturanalyse, welche an dieser Stelle diskutiert werden soll.^[89] Die Kristalle wurden durch Lagerung des destillierten Öls (**8**) bei Raumtemperatur in Form farbloser Blöcke erhalten. Die Bildung dieses Hydrochlorids ist eine Folge der hohen Basizität von *N*-Alkyl-Guanidinen.^[90–92] So ist es plausibel, dass die Zielverbindung **8** aufgrund ihrer Basizitätsstärke während der Reaktion mit der Hilfsbase Triethylamin um das Abfangen der Protonen konkurriert. Dies bekräftigt auch die Notwendigkeit der von PULZ entwickelten Methode der Aufarbeitung mit wässriger KOH-Lösung und der Isolierung der Zielverbindung im Zweiphasengemisch mit DCM, da alle Restspuren von Chlorwasserstoff abgefangen werden. Hbdmg · HCl (**13**) kristallisierte im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*₂₁₂₁₂₁ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Aufgrund eines Phasenübergangs war es notwendig die Messung bei einer höheren Temperatur von 253 K anstelle der gewöhnlichen 100 K durchzuführen, was zu sehr großen Ellipsoiden in der Struktur führte. Eine Darstellung ist der besseren Übersichtlichkeit halber nur mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide von 20% sinnvoll. Abbildung 1.13 zeigt die erhaltene Molekülstruktur sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

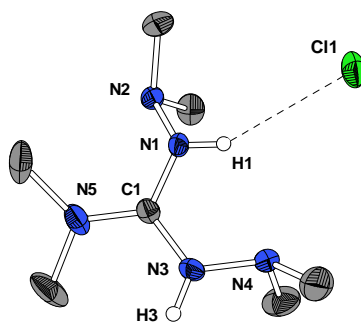


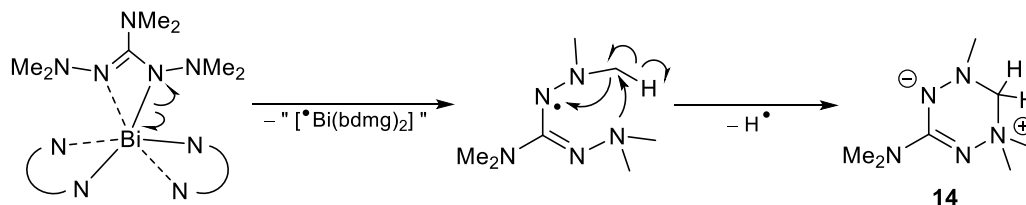
Abbildung 1.13: Molekülstruktur von Hbdmg · HCl (**13**) im Festkörper. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / °: C1-N1: 1.338(3), C1-N3: 1.334(3), C1-N5: 1.322(3), N1-N2: 1.422(3), N3-N4: 1.395(3), N1-H1: 0.82(3), N3-H3: 0.873(21), H1-Cl1: 2.62(2), N1-C1-N3: 118.6(2), N1-C1-N5: 121.5(2), N3-C1-N5: 119.9(2), C1-N3-N4: 119.07(19), C1-N1-N2: 117.56(18).

Die Protonierung des Liganden durch das Äquivalent an Chlorwasserstoff erfolgt direkt am Guanidin-Grundgerüst, sodass beide *N*-Amino-Einheiten des CN₃-Gerüsts protoniert vorliegen. Die dadurch erzeugte positive Ladung ist über das Ligandenrückgrat delokalisiert, was durch drei sehr ähnliche C-N-Bindungslängen um C1

¹⁵ PULZ konnte bei der Durchführung der Synthese bei höheren Temperaturen kristallographisch ein Nebenprodukt nachweisen, welches sich als Produkt einer weiteren nukleophilen Substitution des aus der Reaktion bereits gebildeten Äquivalents Hbdmg (**8**) mit einem einfach substituierten Edukt herausstellte.

sowie die annähernd trigonal planare Konfiguration um dieses Atom deutlich wird. Die besagten Bindungen innerhalb der CN_3 -Einheit weisen mit Werten von etwa 1.32–1.34 Å einen Doppelbindungscharakter auf, da sie kürzer sind als für eine Einfachbindung erwartet. Die Bindungen N1-N2 und N3-N4 liegen im Bereich einer Stickstoff-Stickstoff-Einfachbindung.^[93] Das Chloratom, welches im Hydrochlorid das Gegenion zur Ligand-Einheit bildet, koordiniert am Wasserstoffatom H1 in einem Abstand von etwa 2.62 Å.

Mittels Einkristallstrukturanalyse konnte ein weiteres Nebenprodukt auf Basis von Hbmg (8) nachgewiesen werden. Dabei handelte es sich um das Produkt einer Zyklisierung des Liganden, welche über eines der Kohlenstoffatome einer NNMe_2 -Einheit und dem Stickstoffatom der anderen stickstoffgebundenen NMe_2 -Einheit erfolgte. Das dabei entstandene 1,2,4,5-Tetrazin-Derivat **14** ist ausgehend vom thermisch instabilen Bismut(III)-Komplex $[\text{Bi}(\text{bdmg})_3]$ entstanden.¹⁶ Plausibel scheint dabei eine Zersetzung unter radikalischer Spaltung der Bismuth-Stickstoff-Bindung gefolgt von einer Disproportionierung und Zyklisierung des Ligand-Radikals unter Erhalt von Verbindung **14** (Schema 1.12).



Schema 1.12: Plausibler Mechanismus zur Bildung des 1,2,4,5-Tetrazin-Derivats **14**.

Die Molekülstruktur des 1,2,4,5-Tetrazin-Derivats **14** ist in Abbildung 1.14 mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln gezeigt. Es kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ in Form farbloser Blöcke mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle.

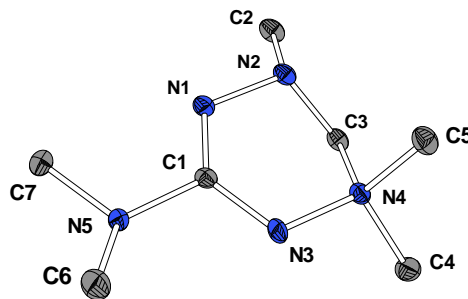
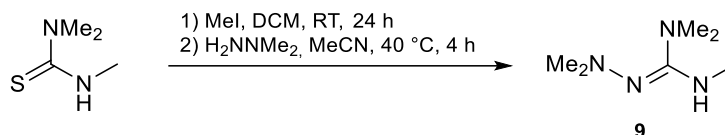


Abbildung 1.14: Molekülstruktur des 1,2,4,5-Tetrazin-Analogons (**14**) im Festkörper. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / °: C1-N1: 1.3115(11), C1-N3: 1.3558(11), C1-N5: 1.4144(12), N1-N2: 1.4432(12), N2-C2: 1.4613(12), N2-C3: 1.4311(12), N4-N3: 1.4647(12), N4-C3: 1.5039(12), N4-C4: 1.4924(12), N4-C5: 1.4943(12), N1-C1-N3: 132.13(8), N1-C1-N5: 115.41(8), N3-C1-N5: 112.37(8), N2-C3-N4: 107.14(7), N3-N4-C3: 112.51(7), N3-N4-C4: 106.16(7), C3-N4-C5: 110.05(7), N2-N1-C1-N3: 2.62(14), N4-N3-C1-N1: 5.50(14), C1-N3-N4-C3: 21.87(10), C1-N1-N2-C3: 39.08(10).

¹⁶ Die Darstellung eines entsprechenden Bi(III)-Komplexes auf Basis von Hbmg (8) wurde untersucht, wobei $\text{K}(\text{bdmg})$ (**21**) und BiCl_3 in Toluol bei 0 °C für zwei Stunden umgesetzt wurden. Dies führte zum Erhalt eines roten Feststoffs, welcher stark temperatur-empfindlich war und letztlich bei allen Versuchen der Aufreinigung einer Zersetzung unterlag. Dabei schied sich ein metallischer Spiegel an der Kolbenwand ab. Im Rückstand konnten die für die Einkristallstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden.

Bei Betrachtung der erhaltenen Struktur fällt das vierbindige Stickstoffatom N4 auf, welches sich in einer nahezu perfekt tetraedrischen Umgebung befindet und somit als positiv geladen angenommen wird. Ein Gegenion konnte im Zellverbund nicht gefunden werden, sodass die negative Ladung innerhalb des Moleküls lokalisiert sein sollte, was folglich zu einem zwitterionischen Charakter der Verbindung führt. Die Bindungen N1-N2 und N3-N4 weisen mit rund 1.44 Å und 1.46 Å typische Bindungslängen für Stickstoff-Stickstoff-Einfachbindungen auf. Die Bindungen C1-N1 und C1-N3 sind mit 1.31 Å und 1.36 Å ähnlich lang und zeigen eine Delokalisierung von Elektronendichte entlang der N1-C1-N3-Einheit. Der sechsgliedrige CNNCNN-Zyklus ist mit Ausnahme des C3-Atoms nahezu planar, was die Torsionswinkel von N2-N1-C1-N3 von rund 2.6° und N4-N3-C1-N1 von rund 5.5° zeigen. Das C3-Atom steht aufgrund der tetraedrischen Anordnung der Atome um N4 aus dieser Ebene heraus. Dies wird wiederum bei Betrachtung entsprechender Torsionswinkel von beispielsweise C1-N1-N2-C3 mit etwa 39.1° oder C1-N3-N4-C3 von etwa 21.9° deutlich.

Die Synthese des zweiten in dieser Arbeit untersuchten hydrazinbasierten Liganden mit Guanidin-Grundgerüst ist in Schema 1.13 gezeigt. Die Durchführung wurde in Anlehnung an die von PULZ vorgeschlagene Reaktionsführung und -aufarbeitung gewählt.^[78] Dabei wurde Trimethylthioharnstoff zunächst am Schwefelatom mittels Methyljodid zum Thiuroniumsalz methyliert. Dieses wurde nicht isoliert, sondern in einem zweiten Schritt mit *N,N*-Dimethylhydrazin in Acetonitril umgesetzt. In einer nukleophilen Substitution wurde Methanthiolat (Siedepunkt: 6 °C)^[94] als Nebenprodukt abgespalten. Hdatg (**9**) wurde nach Aufarbeitung mittels wässriger KOH-Lösung (2 M) und abschließender Unterdruckdestillation als schwach gelbes Öl erhalten.



Schema 1.13: Darstellung von Hdatg (**9**).

Aus den genannten Vorarbeiten zur Synthese von Hdatg (**9**) geht hervor, dass diese Verbindung aufgrund von Zersetzungsreaktionen nicht lagerbar ist.^[78] Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht eine Zersetzung zu umgehen, indem die Neutralverbindung unmittelbar nach der destillativen Isolierung zu der entsprechenden Kaliumverbindung umgesetzt wurde. Dabei fiel auf, dass die erhaltene Kaliumverbindung bei Kontakt mit Luft einen starken, schwefeligen Geruch aufwies. Dieser ist auf Restmengen an Methanthiolat zurückzuführen, welches während der Aufarbeitung offenbar nicht vollständig abgetrennt wurde. Aufgrund der sehr hohen Basizität von **9** ist die Bildung des Adduktes Hdatg · MeSH plausibel. Dieses wurde durch die Behandlung mit der KOH-Lösung nicht vollständig gespalten und befindet sich folglich auch nach der Destillation als Verunreinigung in den Produktfraktionen. An dieser Stelle stünde für zukünftige Arbeiten die Behandlung des Rohprodukts mit einer gesättigten KOH-Lösung im Vordergrund. Auf diese Weise sollte es im Zweiphasensystem mit DCM möglich sein das Addukt vollständig zu spalten.

Restmengen einer schwefelhaltigen Verbindung wurden auch anhand erhöhter Schwefelwerte in der Elementaranalyse erkannt. Ein Hinweis auf die Ursache für das Verbleiben schwefelhaltiger Verbindungen lieferten ESI(+)-massenspektrometrische Untersuchungen des Destillats. Der Basispeak im erhaltenen Spektrum

entspricht dem Molekülionenpeak für $[M+H]^+$ und konnte hochaufgelöst mit $m/z = 145.1447$ detektiert werden (berechnet: $m/z = 145.1448$). Neben diesem Signal wurde ein weiteres bei $m/z = 148.090$ detektiert, welches einem schwefelhaltigen Nebenprodukt zugeordnet werden konnte. Bei diesem handelt es sich um ein Analogon des Neutralliganden, welcher am quartären Kohlenstoffatom anstelle der NMe_2 - eine SMe -Einheit aufweist. Dieses Nebenprodukt bildet sich aus dem Addukt $Hdatg \cdot MeSH$ bei der Thermolyse unter Abspaltung von Dimethylamin. Abbildung 1.15 zeigt das Massenspektrum und die Hochauflösungen, Schema 1.14 zeigt den Bildungsmechanismus zum beschriebenen Nebenprodukt.

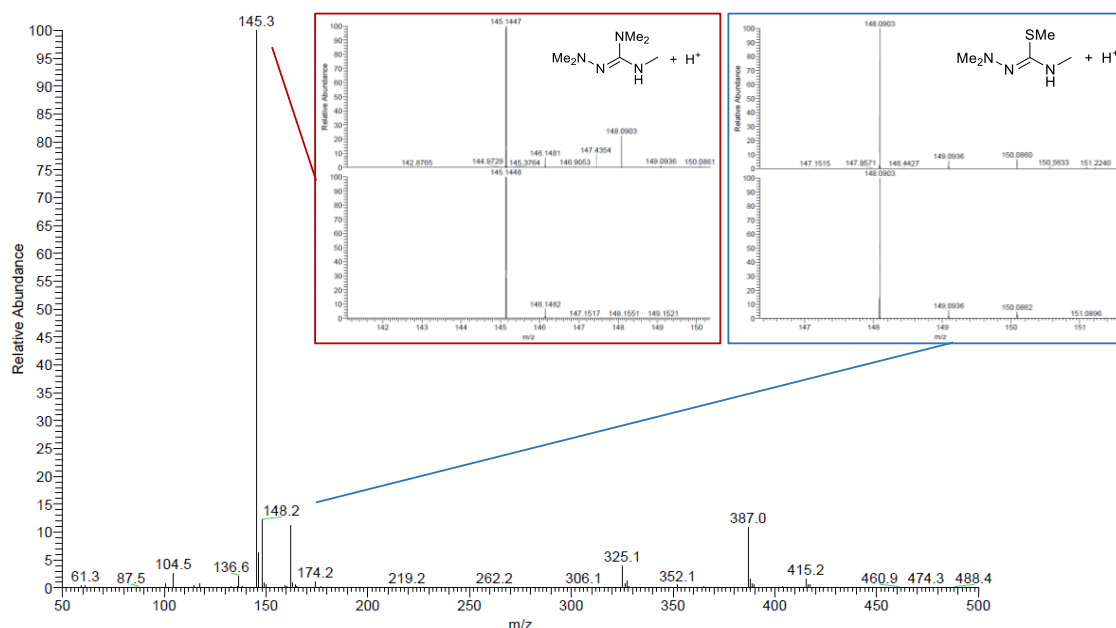
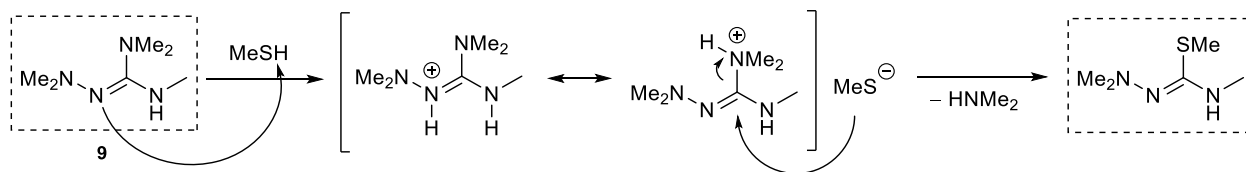


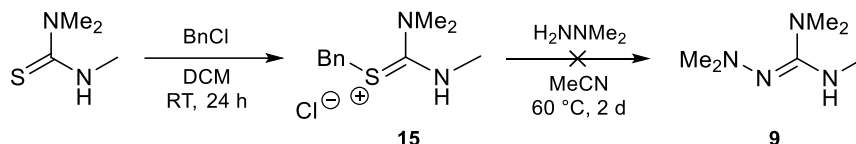
Abbildung 1.15: ESI(+)-Massenspektrum des verunreinigten Destillats von Hdatg (**9**) mit hochaufgelöster Masse des Molekülionenpeaks $[M+H]^+$ (rot) sowie der Hochauflösung des schwefelhaltigen Nebenprodukts in Form von dessen Molekülionenpeak $[M+H]^+$ (blau).



Schema 1.14: Plausibler Bildungsmechanismus des schwefelhaltigen Nebenprodukts in der Synthese von Hdatg (**9**).

Destillativ konnten die beiden Verbindungen auch mit einer VIGREUX-Kolonnen nicht voneinander getrennt werden, was durch die mutmaßlich ähnlichen Siedepunkte infolge struktureller Ähnlichkeiten bedingt ist. Die NH -Funktion des Nebenprodukts wird folglich auch bei der Umsetzung mit $K(hmds)$ deprotoniert und liegt somit als Verunreinigung in Folgereaktionen vor. Metallierungsreaktionen scheiden demnach kategorisch aus, da der Erhalt von schwefelhaltigen, schwer abtrennbaren Nebenprodukten nicht zuletzt aufgrund der hohen Thiophilie vieler Metalle zu erwarten ist.

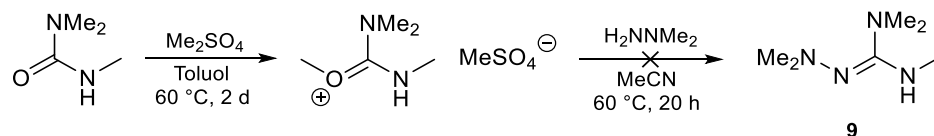
Für eine Syntheseoptimierung wurde im Folgenden die Möglichkeit der Generierung einer nicht nukleophilen Abgangsgruppe untersucht. Dafür wurde Trimethylthioharnstoff mit Benzylchlorid zunächst zur Darstellung der ionischen Verbindung *N,N'*-Trimethyl-*S*-Benzylthiuroniumchlorid (**15**) umgesetzt, welche noch nicht in der Literatur beschrieben wurde. Verbindung **15** konnte als farbloser Feststoff isoliert und vollständig charakterisiert werden. Der Erhalt der Zielverbindung Hdatg (**9**) sollte über die Umsetzung mit *N,N*-Dimethylhydrazin in Acetonitril erfolgen (Schema 1.15).



Schema 1.15: Versuchte Darstellung von Hdatg (**9**) über *N,N'*-Trimethyl-*S*-Benzylthiuroniumchlorid (**15**)

Auch nach einer Reaktionszeit von zwei Tagen bei 60 °C konnte weder mittels NMR-Spektroskopie noch ESI(+)-Massenspektrometrie ein Hinweis auf die Entstehung von Hdatg (**9**) im Reaktionsgemisch erhalten werden. Zudem konnte auch nach Aufarbeitung im wässrigen Zweiphasensystem kein Produkt identifiziert werden.

Letztlich wurde noch eine schwefelfreie Syntheseroute verfolgt. Dabei sei angemerkt, dass für eine potentielle Anwendung von Metall-Komplexen ausgehend von diesem Liganden in ALD- und/oder CVD-Prozessen Spuren von Schwefel ohnehin nicht wünschenswert sind. Als Ersatz für Thioharnstoff käme das klassische Harnstoffderivat *N,N,N'*-Trimethyltharnstoff in Betracht, auf dessen Verwendung ursprünglich wegen der hohen Kosten dieser Verbindung bewusst verzichtet wurde. In einer zu den Synthesen von Hdapa (**3**) und Hdama (**4**) analogen Vorgehensweise wurde versucht, diesen klassischen Harnstoff mit Dimethylsulfat zu methylieren. Über die Umsetzung der dabei erhaltenen Zwischenstufe mit *N,N*-Dimethylhydrazin sollte gemäß Schema 1.16 mit Methanol als Abgangsgruppe eine Substitution des sp²-Kohlenstoffatoms um eine Hydrazin-Einheit erfolgen.



Schema 1.16: Versuchte Darstellung von H(datg) (**9**) ausgehend von *N,N,N'*-Trimethyltharnstoff.

Nach der Umsetzung des Harnstoffderivats mit Dimethylsulfat wurde ein viskoser Rückstand erhalten, in welchem das Vorliegen der methylierten Zwischenstufe durch ESI(+)-Massenspektrometrie nachgewiesen wurde. Der Molekülionenpeak für [M]⁺ wurde dabei mit $m/z = 117.1024$ hochaufgelöst detektiert (berechnet: $m/z = 117.1022$). Der viskose Rückstand wurde in Acetonitril aufgenommen und mit *N,N*-Dimethylhydrazin versetzt. Nach 20 Stunden Reaktionszeit bei 60 °C gelang der Nachweis der Bildung von H(datg) (**9**) nur mittels ESI(+)-Massenspektrometrie aus dem Rohprodukt. Die Bildung von **9** erfolgte in derart geringem Maße, dass keine aussagekräftigen NMR-Spektren erhalten wurden und keine destillative Isolierung der Verbindung

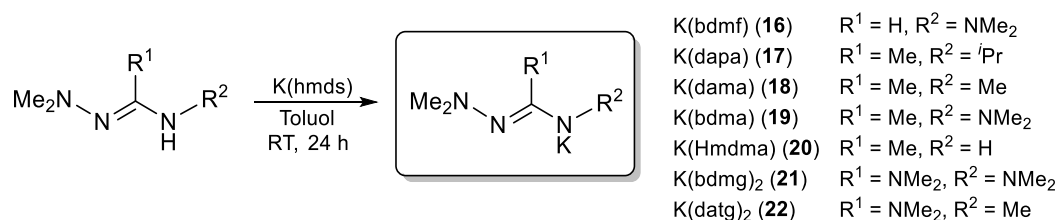
möglich war. Folglich scheint Methanol als Abgangsgruppe zur Darstellung von H(datg) (**9**) nicht zielführend zu sein.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass weder eine Syntheseoptimierung noch eine alternative Darstellung von Hdatg (**9**) erfolgreich waren. Verbindung **9** konnte letztlich nicht analysenrein erhalten werden, sodass bereits an dieser Stelle davon ausgegangen werden musste, dass es bei folgenden Metallierungsreaktionen zu diversen Schwierigkeiten kommen könnte. Eine Option für künftige Darstellungen von **9** könnte die Wahl einer gesättigten, wässrigen KOH-Lösung für die Aufarbeitung sein.

Beschreibung der Kaliumverbindungen von hydrazinbasierten Amidinat- und Guanidinat-Liganden (16–22)

In dieser Arbeit wurden die Darstellungen von Übergangsmetallkomplexen mit hydrazinbasierten Liganden stets über Salzeliminierungsreaktionen ausgehend von den Kaliumverbindung eines jeweiligen Liganden mit Übergangsmetallhalogeniden durchgeführt. Da die Neutralliganden als flüchtige (viskose) Flüssigkeiten oder als leicht sublimierbare Feststoffe vorlagen, boten die entsprechenden Kaliumverbindungen Vorteile, vor allem im Bezug auf eine bessere Handhabbarkeit. Die erhaltenen Verbindungen sind bei Lagerung in der Glovebox langzeitstabil und zeigen keine Neigung zu Zersetzungs- oder Umlagerungsreaktionen.

Die Darstellung aller Kaliumverbindungen verlief gemäß Schema 1.17 über die Umsetzung von K(hmds) mit dem jeweiligen Neutralliganden, wobei ersteres stets in Toluol vorgelegt wurde. Bereits bei der Zugabe der Liganden wurde das Ausfallen der Kaliumverbindungen in Form farbloser Feststoffe beobachtet. Die Gemische wurden für eine vollständige Umsetzung einer Reaktionszeit von 24 Stunden bei Raumtemperatur unterzogen und der entstandene Feststoff mittels Filtration abgetrennt. Verbliebene Reste an Neutralligand oder überschüssiges K(hmds) befanden sich in der flüssigen Phase und konnten durch Waschen des Feststoffs mit Toluol und *n*Hexan vollständig vom jeweiligen Produkt abgetrennt werden. Die Feststoffe wurden abschließend im Feinvakuum getrocknet und konnten als gut handhabbare, farblose Pulver in der Glovebox gelagert werden. Wie im vorangegangenen Abschnitt bereits diskutiert, wurde die Kaliumverbindung des stark luftempfindlichen, phosphorhaltigen Liganden Hdmdpa (**7**) ohne Isolierung der Neutralverbindung über eine dem Schema 1.17 analoge Reaktion erhalten. Die Reaktionslösung von **7** wurde dabei mit K(hmds) *in situ* zu K(dmdpa) (**12**) umgesetzt.



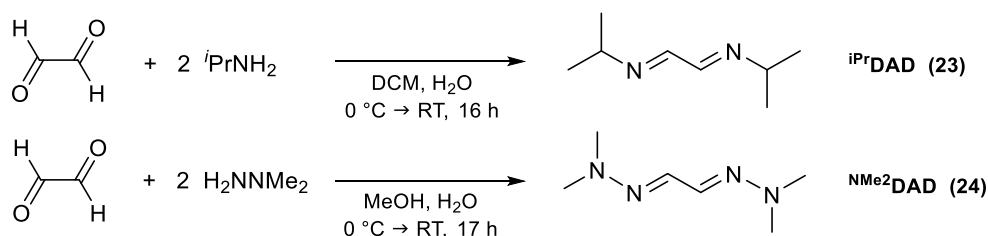
Schema 1.17: Darstellung der Kaliumverbindungen hydrazinbasierter Liganden (**16–22**). Der Erhalt von K(dmdpa) (**12**) wurde bereits in einem vorangegangenen Abschnitt diskutiert.

NMR-spektroskopische Untersuchungen der Verbindungen waren wegen schlechter Löslichkeitseigenschaften von **12**, sowie **16–22** zu problematisch, da keine Löslichkeit in C₆D₆, Toluol-*d*₈ oder anderen unpolaren Lösungs-

mitteln beobachtet wurde. Die Verbindungen reagierten mit CDCl_3 oder CD_2Cl_2 , was die Auswahl an Lösungsmitteln weiter einschränkte. Eine mäßige Löslichkeit wurde für $\text{K}(\text{bdmf})$ (**16**), $\text{K}(\text{bdma})$ (**19**), $\text{K}(\text{bdmg})$ (**21**) in $\text{THF}-d_8$ und für $\text{K}(\text{dapa})$ (**17**), $\text{K}(\text{dama})$ (**18**), $\text{K}(\text{Hmdma})$ (**20**) und $\text{K}(\text{datg})$ (**22**) in $\text{DMSO}-d_6$ beobachtet, was NMR-spektroskopische Untersuchungen letztlich möglich machte. Die Charakterisierung der Verbindungen erfolgte darüber hinaus mittels Elementaranalyse und IR-Spektroskopie, wobei letzteres besonders hilfreich in Bezug darauf war, dass die IR-Spektren der Neutralliganden und deren Kaliumverbindungen sich lediglich durch die Bande der NH-Valenz-Schwingung bei etwa 3000 cm^{-1} unterschieden.

1.3.1.3 Darstellung der Diazadien-Liganden

Die Synthesen der in dieser Arbeit untersuchten Diazadien-Liganden ist sowohl für das *iso*-Propyl-substituierte Diazadien ($^i\text{PrDAD}$, **23**),^[95,96] als auch für das Dimethylamino-substituierte Diazadien ($^{\text{NMe}_2}\text{DAD}$, **24**)^[97] literaturbekannt und wurden in Anlehnung an die beschriebenen Vorgehensweisen nachvollzogen. Schema 1.18 zeigt die durchgeführten Synthesen zu den Liganden, welche beide von einer wässrigen Glyoxal-Lösung ($\omega = 40\%$) ausgehen. Diese wird zum Erhalt von $^i\text{PrDAD}$ (**23**) in DCM als zusätzlichem Lösungsmittel aufgenommen und mit zwei Äquivalenten *iso*-Propylamin bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ für 16 Stunden umgesetzt. Analog wird zum Erhalt des Liganden $^{\text{NMe}_2}\text{DAD}$ (**24**) verfahren, welcher über die Reaktion mit *N,N*-Dimethylhydrazin in zusätzlichem Methanol erhalten wurde.

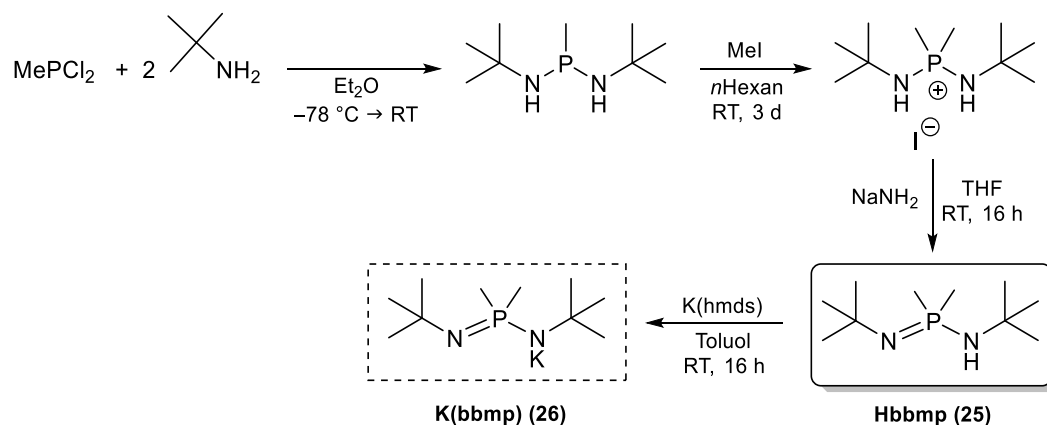


Schema 1.18: Darstellung der Diazadien-Liganden $^i\text{PrDAD}$ (**23**) und $^{\text{NMe}_2}\text{DAD}$ (**24**).

Die Aufarbeitung beider Verbindungen erfolgte im Zweiphasensystem $\text{H}_2\text{O}/\text{DCM}$, wobei im Fall von $^{\text{NMe}_2}\text{DAD}$ (**24**) zunächst das Methanol im Unterdruck ($50\text{ }^\circ\text{C}$, 500 mbar) entfernt wurde. Die organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und im Fall von $^i\text{PrDAD}$ (**23**) eingengt, im Fall von $^{\text{NMe}_2}\text{DAD}$ (**24**) vollständig vom Lösungsmittel befreit. Bei Erstem konnte durch Lagerung über Nacht bei $4\text{ }^\circ\text{C}$ ein kristalliner Feststoff erhalten werden, welcher mittels Filtration abgetrennt wurde. Verbindung **24** wurde als viskoser Rückstand erhalten, welcher durch Lagerung bei $6\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht vollständig auskristallisierte. Die Ausbeute lag für $^i\text{PrDAD}$ (**23**) bei 60%, für $^{\text{NMe}_2}\text{DAD}$ (**24**) bei 96%. Beide Verbindungen unterlagen auch nach mehrmonatiger Lagerung an Luft keiner Zersetzung, was deren Handhabung vereinfachte. Die Aufreinigung der Liganden kann mittels Sublimation (**23**) oder Unterdruckdestillation (**23** und **24**) erfolgen, ist aber aufgrund der guten spektroskopischen Reinheit nach der Aufarbeitung nicht zwingend notwendig. Während $^i\text{PrDAD}$ (**23**) als Feststoff sehr gut handhabbar ist, wurde $^{\text{NMe}_2}\text{DAD}$ (**24**) aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes meist flüssig gehandhabt.

1.3.1.4 Beschreibung von (*tert*-Butylamino)(*tert*-butylimino)dimethylphosphoran

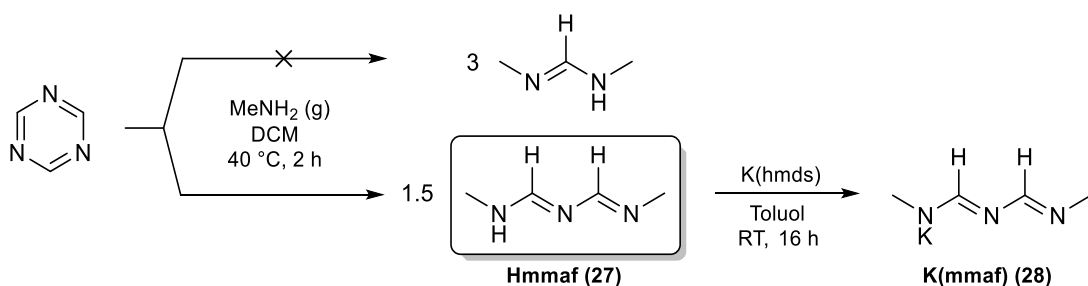
Im Rahmen dieser Arbeit sollte neben *N*-Organo- und *N*-Amino-Amidinen und -Guanidinen ein weiteres Ligandensystem untersucht werden, welches nicht über eine zentrale NCN-Einheit, sondern über eine NPN-Einheit verfügt. Um eine Flüchtigkeit des Liganden und folglich auch der potentiellen Metallkomplexe zu gewährleisten, sollte das Molekulargewicht des Liganden möglichst niedrig gehalten werden. Zudem sollten die Substituenten am NPN-Rückgrat gute Abgangsgruppen im Hinblick auf eine Anwendung in ALD- oder CVD-Verfahren darstellen. Die Wahl fiel auf die Verbindung (*tert*-Butylamino)(*tert*-butylimino)dimethylphosphoran, welche literaturbekannt ist und im Folgenden als Hbbmp (**25**) bezeichnet wird. Diese Verbindung trägt am Phosphoratom lediglich zwei Methyl-Gruppen und weist ein niedrigeres Molekulargewicht auf als analoge NPN-Liganden, welche *P-tert*-Butyl-, -*iso*-Propyl- oder -Phenyl-Gruppen tragen. Die Stickstoffatome sind mit *tert*-Butyl-Gruppen substituiert, welche die beschriebene Anforderung an gut abtrennbare, flüchtige Zersetzungsprodukte erfüllen sollten. Die Synthese der Neutralverbindung **25** wurde gemäß Schema 1.19 in Anlehnung an die Vorschriften von SCHERER und SCHNABEL durchgeführt.^[98] Die Verbindung Hbbmp (**25**) konnte mittels Sublimation im Feinvakuum bei 70 °C als farbloser Feststoff analysenrein erhalten werden und mittels ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-, ³¹P-NMR- und IR-Spektroskopie sowie EI(+)-Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert werden. Die Synthese der entsprechenden Kaliumverbindung K(bbmp) (**26**) wurde analog zu den hydrazinbasierten Ligandensystemen und deren Kaliumverbindungen über die quantitative Umsetzung von K(hmds) und dem Neutralliganden **25** in Toluol realisiert (Schema 1.19). Die Charakterisierung von K(bbmp) (**26**) erfolgte mittels ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-, ³¹P-NMR- und IR-Spektroskopie sowie mittels Elementaranalyse.



Schema 1.19: Mehrstufige Synthese von Hbbmp (**25**) nach SCHERER und SCHNABEL^[98] sowie die nicht literaturbekannte Darstellung der Kaliumverbindung K(bbmp) (**26**).

1.3.1.5 Beschreibung von *N*-Methyl-*N'*-(methylaminomethylen)formimidamid

Auf Basis der Ergebnisse zur Darstellung des Formamidinat-Liganden Hbdfm (2) (vgl. Kapitel 1.3.1.2) sollte über die Reaktion von *s*-Triazin mit Methylamin ein neuartiges Formamidin erhalten werden, welches im Vergleich zu 2 ein geringeres Molekulargewicht aufweist. Die gewünschte Zielverbindung sollte gemäß der Synthesestrategie aus Schema 1.20 erhalten werden. Dafür wurde *s*-Triazin in DCM vorgelegt und über einen Zeitraum von zwei Stunden ein Strom gasförmiges, trockenes Methylamin eingeleitet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum wurde ein öliges Rückstand erhalten, welcher nach einigen Stunden bei Raumtemperatur vollständig als farblos festes auskristallisierte. NMR-spektroskopische Untersuchungen, sowie eine Bestimmung der Struktur mittels Einkristallstrukturanalyse zeigten, dass es sich bei dem erhaltenen Produkt nicht um die gewünschte Zielverbindung handelte, sondern um ein neuartiges Ligandensystem (Schema 1.20, unterer Pfad). Dieses weist eine NCNCN-Grundstruktur auf und kann aufgrund einer NH-Einheit als mono-anionischer Ligand fungieren. Für die Bezeichnung des Liganden wurde die Abkürzung Hmmaf (27) festgelegt.



Schema 1.20: Geplante und beobachtete Reaktion von *s*-Triazin zu Hmmaf (27), sowie Darstellung von K(mmaf) (28).

Die für Salzeliminierungsreaktionen benötigte Kaliumverbindung K(mmaf) (28) wurde gemäß Schema 1.20 über die Umsetzung von Hmmaf (27) und äquimolaren Mengen an K(hmfs) in Toluol dargestellt und nach Aufarbeitung als grauer Feststoff mit einer Ausbeute von 78% erhalten.¹⁷

Das ¹H-NMR-Spektrum von Hmmaf (27) zeigt drei hochfeldverschobene Signale bei $\delta_{\text{H}} = 9.21$, 7.75 und 7.42 ppm mit einem Integralverhältnis von 1:1:1, wobei das am weitesten ins Hochfeld verschobene Signal der NH-Einheit entspricht und die beiden anderen den Wasserstoffatomen an den Methin-Protonen zugeordnet werden können. Im aliphatischen Bereich des Spektrums wurden erwartungsgemäß zwei Signale in Form von Singulets detektiert, welche den chemisch nicht äquivalenten Methyl-Gruppen zugeordnet werden können. Im

¹⁷ Es wurden lediglich Testansätze zur Ermittlung der Komplexbildungseigenschaften dieses Liganden durchgeführt, welche nicht ausführlich diskutiert werden. Dabei sollte in einer Reaktion der Kaliumverbindung mit CoCl₂ und ZnCl₂ die homoleptischen Komplexe [Co(mmaf)₂] und [Zn(mmaf)₂] erhalten werden. Es entstanden unlösliche Verbindungen, welche nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum nicht sublimativ isolierbar waren. NMR-spektroskopische Untersuchungen waren aufgrund der nicht vorhandenen Löslichkeit der Verbindungen in gängigen NMR-Lösungsmitteln ebenfalls nicht möglich. In Untersuchungen mittels EI(+)-Massenspektrometrie konnten hingegen hochaufgelöste Signale für die Komplexe mit $m/z = 260.0716$ (vgl. berechnet: $m/z = 260.0728$) für [Zn(mmaf)₂] und $m/z = 255.0768$ (vgl. berechnet: $m/z = 155.0761$) für [Co(mmaf)₂] detektiert werden. Dies belegt zwar, dass die gewünschten Komplexe sich bildeten, zeigt aber, dass der Ligand wahrscheinlich aufgrund der Bildung von Koordinationspolymeren zu nicht analysenrein isolierbaren Komplexverbindungen führt, welche darüber hinaus keine Flüchtigkeit aufweisen. In einer Umsetzung von 27 mit [RuCl₂(*p*-cymol)]₂ wurde lediglich ein Nebenprodukt (29) mittels Einkristallstrukturanalyse nachgewiesen, auf welches wegen mangelnder Relevanz im Folgenden nicht mehr eingegangen wird und lediglich dem kristallographischen Anhang zu entnehmen ist.

ESI(+)-Massenspektrum konnte die Verbindung hochaufgelöst mit $m/z = 100.0868$ (berechnet: $m/z = 100.0868$) detektiert werden.

Darüber hinaus konnten die Kristalle, welche sich nach Lagerung des erhaltenen Öls bildeten, für eine Einkristallstrukturanalyse verwendet werden. Die Verbindung kristallisierte in Form farbloser Nadeln im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Pnma$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die erhaltene Struktur sowie ausgewählten Bindungslängen und -winkeln ist in Abbildung 1.16 gezeigt. Die Bindungslängen der stickstoffgebundenen Methyl-Gruppen liegen mit etwa 1.45 Å (C1-N1) und 1.46 Å (C4-N3) im Bereich von Kohlenstoff-Stickstoff-Einfachbindungen. Dem gegenüber stehen die kürzeren Bindungslängen C2-N2 mit etwa 1.31 Å und C3-N3 mit etwa 1.27 Å, welche somit einen Doppelbindungscharakter aufweisen.^[93] Bedingt durch die freien Elektronenpaare am N2- und N3-Atom wird eine trigonal planare Anordnung ausgebildet, welche sich zum Beispiel an den Winkeln C2-N2-C3 von etwa 114.3° und C3-N3-C4 von etwa 117.7° zeigt.

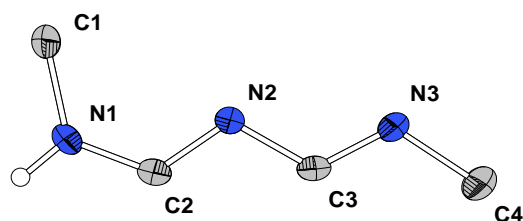


Abbildung 1.16: Molekülstruktur von Hmmaf (**27**) im Festkörper. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel /°: C1-N1: 1.4464(19), N1-C2: 1.3190(19), C2-N2: 1.3067(18), N2-C3: 1.3776(18), C3-N3: 1.2705(18), N3-C4: 1.4608(18), C1-N1-C2: 123.13(11), N1-C2-N2: 123.47(19), C2-N2-N3: 114.28(11), N2-C3-N3: 121.30(12), C3-N3-C4: 117.70(12).

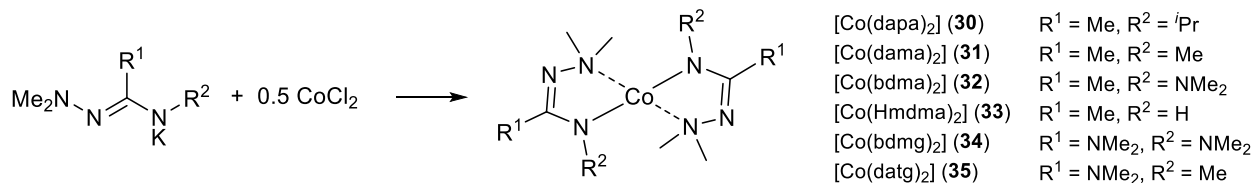
1.3.2 Beschreibung flüchtiger Cobalt-Komplexe

Das folgende Kapitel ist in vier Unterkapitel gegliedert, wobei im ersten die Synthese, Charakterisierung und thermischen Eigenschaften von Cobalt-Komplexen hydrazinbasierter Liganden mit *N*-Amino-Amidin- und -Guanidin-Grundstruktur beschrieben werden. Im zweiten Unterkapitel folgt die Beschreibung der Cobalt-Komplexe auf Basis klassischer *N*-Organo-substituierter Liganden mit Amidin- und Guanidin-Grundstruktur. Das dritte Unterkapitel widmet sich dem Vergleich der thermischen Eigenschaften dieser beiden Klassen an Cobalt-Komplexen. Das letzte Unterkapitel beschäftigt sich mit der Synthese und der Beschreibung thermischer Eigenschaften weiterer flüchtiger Cobalt-Komplexe, welche im Rahmen dieser Arbeit erhalten und untersucht wurden.

1.3.2.1 Flüchtige Cobalt-Komplexe mit hydrazinbasierten Liganden

Synthese und Charakterisierung der Verbindungen

Die Darstellung homoleptischer, flüchtiger Cobalt(II)-Komplexe des Typs $[\text{Co}(\text{L})_2]$ mit L = hydrazinbasierter Ligand erfolgte stets über eine Salzeliminierungsreaktion aus der Kaliumverbindung des entsprechenden Liganden und einem halben Äquivalent CoCl_2 entweder in Toluol bei Temperaturen von 40–65 °C oder in THF unter Rückflussbedingungen. Vorweggenommen sei, dass die Verbindung $[\text{Co}(\text{bdma})_2]$ (**32**) erstmalig von SCHORN im Rahmen seiner Dissertation synthetisiert und charakterisiert wurde.^[80] Für den Vergleich der thermischen Eigenschaften wurde die Synthese reproduziert. Eine allgemeine Reaktionsgleichung für alle Liganden, die erfolgreich komplexiert werden konnten, ist in Schema 1.21 gezeigt. Die Aufarbeitung des jeweiligen Reaktionsgemischs erfolgte für alle Synthesen gleichermaßen, indem zunächst die flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt wurden und die Rückstände in *n*-Hexan aufgenommen und über CELITE® filtriert wurden. Nach mehrfacher Extraktion des Filterkuchens mit *n*-Hexan wurden die Filtrate im Feinvakuum eingedampft und die Zielverbindungen mittels Sublimation aus den Rückständen analysenrein isoliert. Alle erhaltenen Komplexe (**30–35**) wurden mittels IR-Spektroskopie, EI(+)-Massenspektrometrie, Elementaranalyse, Einkristallstrukturanalyse sowie TGA/SDTA charakterisiert.



Schema 1.21: Darstellung der Cobalt(II)-Komplexe mit hydrazinbasierten Liganden (**30–35**).

In Tabelle 1.1 ist zur Übersicht das in den Synthesen verwendete Lösungsmittel, die benötigte Reaktionsdauer, sowie die Ausbeute und Farbe der Verbindung aufgeführt. Vor der Diskussion der Tabelle sei darauf hingewiesen, dass es nicht Ziel dieser Arbeit war, optimierte Syntheseführungen zu entwickeln. So wurde sich beispielsweise für Toluol als Lösungsmittel der Wahl entschieden, obwohl die Edukte sich in THF besser gelöst

hätten. Die Wahl ist begründet durch das Ausfallen von KCl als Triebkraft der Salzeliminierungsreaktion bei Verwendung von Toluol, welche das Gleichgewicht der Reaktion vollständig auf die Produktseite verschiebt. Die Bildung von $[\text{Co}(\text{Hmdma})_2]$ (**33**) setzte in Toluol erst gar nicht ein, weswegen hier in THF und unter Rückflussbedingungen gearbeitet wurde. Auffällig sind die geringen Ausbeuten von $[\text{Co}(\text{Hmdma})_2]$ (**33**) und $[\text{Co}(\text{datg})_2]$ (**35**). Im Fall von Verbindung **35** ist dies durch eine verunreinigte Kaliumverbindung bedingt, was auf die Syntheseführung zum Neutralliganden Hdatg (**9**) zurückzuführen ist und bereits in Kapitel 1.3.1.2 diskutiert wurde. Die Auswirkung des verunreinigten Liganden **9** auf die Ausbeuten in den Metallierungsreaktionen zeigte sich auch bei anderen Versuchen Übergangsmetalle zu komplexieren (vgl. Kapitel 1.3.4).

Tabelle 1.1: Darstellung der Cobalt-Komplexe **30–35**: verwendete Lösungsmittel, Reaktionsdauer und -temperatur sowie Ausbeute und Farbe.

	Lösungsmittel	Reaktionsdauer / h	Reaktionstemperatur / °C	Ausbeute / %	Farbe
$[\text{Co}(\text{dapa})_2]$ (30)	Toluol	16	50	67	violett
$[\text{Co}(\text{dama})_2]$ (31)	Toluol	16	40	56	violett
$[\text{Co}(\text{bdma})_2]$ ¹⁸ (32)	Toluol	12	60	62	violett
$[\text{Co}(\text{Hmdma})_2]$ (33)	THF	3	Rückfluss	32	gelb
$[\text{Co}(\text{bdmg})_2]$ (34)	Toluol	16	60	93	dunkelrot
$[\text{Co}(\text{datg})_2]$ (35)	Toluol	5	65	17	violett

In Bezug auf die Farbe der erhaltenen Komplexe weicht $[\text{Co}(\text{Hmdma})_2]$ (**33**) deutlich von denen der anderen Komplexe ab. Es sei bereits an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass alle Komplexe, mit Ausnahme von Komplex **33**, eine verzerrt tetraedrische Konfiguration um das Zentralatom aufweisen. Hingegen zeigt **33** eine quadratisch planare Konfiguration, wodurch sich vermutlich die Farbe der Verbindung erklären lässt.

Alle Zielverbindungen, mit Ausnahme des bereits bekannten $[\text{Co}(\text{bdma})_2]$ (**32**), wurden mittels EI(+)-Massenspektrometrie untersucht. Dabei konnte stets der Molekülionenpeak $[\text{M}]^+$ der Verbindungen hochaufgelöst detektiert werden (Tabelle 1.2). Neben den Molekülionenpeaks wurden ferner Signale verschiedener Fragmente des Liganden als EI-Zersetzungsprodukte detektiert. Der Basispeak ist dabei stets ein organisches Fragment.

Tabelle 1.2: EI(+)-massenspektrometrische Untersuchungen der Cobalt-Komplexe **30**, **31** und **33–35** mit berechneten und gefundenen hochaufgelösten Molekülionenpeaks $[\text{M}]^+$.

	m/z : berechnet für $[\text{M}]^+$	m/z : gefunden
$[\text{Co}(\text{dapa})_2]$ (30)	343.2020	343.2024
$[\text{Co}(\text{dama})_2]$ (31)	287.1394	287.1365
$[\text{Co}(\text{Hmdma})_2]$ (33)	259.1081	259.1058
$[\text{Co}(\text{bdmg})_2]$ (34)	403.2456	403.2449
$[\text{Co}(\text{datg})_2]$ (35)	345.1925	345.1908

Zu Beginn der Arbeiten war bereits die Kristallstruktur von $[\text{Co}(\text{bdma})_2]$ (**32**) aus den Vorarbeiten von SCHORN bekannt.^[80] Im Rahmen dieser Arbeit war es darüber hinaus möglich eine Kristallstrukturanalyse für die

¹⁸ SCHORN selbst führte die Metallierung bei 60 °C in Toluol für lediglich vier Stunden durch und erhielt eine höhere Ausbeute von 78% nach Sublimation. Ein Grund für die höhere Ausbeute könnte die bessere Löslichkeit des verwendeten Präkursors $[\text{CoCl}_2(\text{thf})_2]$ sein.^[80]

Komplexe **30**, **31** und **33–35** durchzuführen. Im Folgenden werden diese diskutiert, wobei in Abbildung 1.17 die erhaltenen Molekülstrukturen abgebildet sind und in Tabelle 1.3 ausgewählte Bindungslängen und -winkel gegenübergestellt sind.

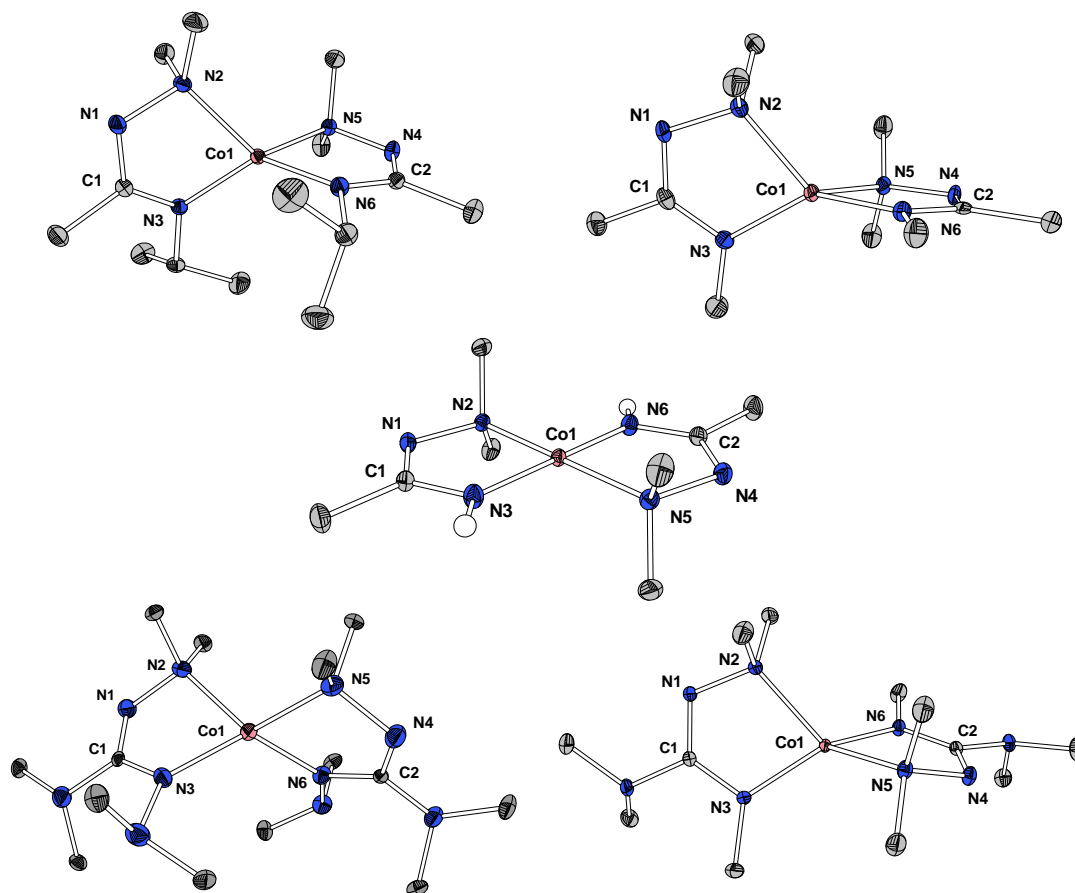


Abbildung 1.17: Molekülstrukturen von [Co(dapa)₂] (**30**, oben links), [Co(dama)₂] (**31**, oben rechts), [Co(Hmdma)₂] (**33**, mittig), [Co(bdmg)₂] (**34**, unten links) und [Co(datg)₂] (**35**, unten rechts). Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Die Nummerierungen der Atome wurde der besseren Übersichtlichkeit halber angepasst und entspricht nicht zwingend der kristallographischen Benennung.

Tabelle 1.3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für [Co(dapa)₂] (**30**), [Co(dama)₂] (**31**), [Co(Hmdma)₂] (**33**), [Co(bdmg)₂] (**34**) und [Co(datg)₂] (**35**).

	[Co(dapa) ₂] (30)	[Co(dama) ₂] (31)	[Co(Hmdma) ₂] (33)	[Co(bdmg) ₂] (34)	[Co(datg) ₂] (35)
Co1-N2 / Å	2.0722(8)	2.0571(17)	1.9576(9)	2.079(2)	2.0915(6)
Co1-N5 / Å	2.0819(7)	2.0702(16)	1.9576(9)	2.070(3)	2.0915(6)
Co1-N3 / Å	1.9527(7)	1.9277(17)	1.8577(10)	1.927(2)	1.9369(5)
Co1-N6 / Å	1.9408(8)	1.9271(17)	1.8577(10)	1.9250(19)	1.9369(5)
C1-N1 / Å	1.3202(11)	1.314(2)	1.3022(15)	1.315(3)	1.3182(8)
C1-N3 / Å	1.3482(12)	1.349(3)	1.3483(15)	1.358(3)	1.3520(8)
N1-N2 / Å	1.4777(10)	1.481(2)	1.4837(13)	1.481(4)	1.4676(7)
N4-N5 / Å	1.4719(11)	1.479(2)	1.4837(13)	1.479(3)	1.4676(7)
N2-Co1-N3 / °	80.50(3)	82.35(7)	82.48(4)	79.95(7)	81.51(2)
N5-Co1-N6 / °	81.85(3)	82.05(6)	82.48(4)	80.35(8)	81.51(2)
∠(E1-E2) / °	83.2	79.4	-	78.4	78.7

E1: Ebene N2-Co1-N3, E2: Ebene N5-Co1-N6

Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von $[\text{Co}(\text{dapa})_2]$ (**30**) und $[\text{Co}(\text{dama})_2]$ (**31**) wurden durch langsames Einengen einer *n*-Hexan-Lösung des jeweiligen Komplexes im Feinvakuum erhalten. Beide Komplexe kristallisierten in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ in Form violetter Blöcke. Von $[\text{Co}(\text{Hmdma})_2]$ (**33**) wurden aus einer gesättigten THF-Lösung bei $-24\text{ }^\circ\text{C}$ Kristalle erhalten. Komplex **33** kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ in Form gelber Blöcke. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Komplexmolekül, welches über eine Punktspiegelung am Zentralatom vervollständigt wird. Einkristalle von $[\text{Co}(\text{bdmg})_2]$ (**34**) und $[\text{Co}(\text{datg})_2]$ (**35**) wurden durch Sublimation im Feinvakuum bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. $[\text{Co}(\text{bdmg})_2]$ (**34**) kristallisierte im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form dunkelroter Blöcke, $[\text{Co}(\text{datg})_2]$ (**35**) im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$ in Form violetter Blöcke. Bei letzterem handelt es sich um einen zweikomponenten Zwillings mit nahezu gleich großen Domänen.

Mit Ausnahme von $[\text{Co}(\text{Hmdma})_2]$ (**33**) lässt sich für alle Komplexe ein verzerrt tetraedrisches Ligandenfeld um das Zentralatom beschreiben. Die Abweichungen vom idealen Tetraeder werden beim Vergleich des Winkels deutlich, welcher zwischen den beiden Ebenen von zwei der insgesamt vier Ecken des Tetraeders erzeugt wird. Dieser sollte in einem idealen Tetraeder bei 90° liegen. Im vorliegenden Fall sind die beiden Ecken einer Ebene durch die Stickstoffatome N2, N3 und N5, N6 gegeben und bilden mit dem Co1-Atom jeweils eine Ebene. Es lässt sich ermitteln, dass die beiden Halbseiten der Komplexe **30**, **31**, **34** und **35** in Winkel von etwa $78\text{--}83^\circ$ zueinander stehen und folglich eine deutliche Verzerrung des idealen Polyeders zeigen. Dabei erzeugten die Komplexe mit Guanidinat-Liganden (**34**, **35**) eine geringfügig stärkere Verzerrung als jene mit Amidinat-Liganden (**31**, **32**). Generell konnte jedoch die Vermutung, dass sterisch anspruchsvollere *N*-Substituenten zu einer stärkeren Verzerrung führen, nicht bestätigt werden. In Komplex **33** wird trotz der strukturellen Verwandtschaft ein quadratisch planares Ligandenfeld realisiert. Es muss folglich davon ausgegangen werden, dass die NH-Einheit im Vergleich zu Alkyl- oder Amin-Substituenten als stärkerer Elektronendonator auch ein deutlich stärkeres Ligandenfeld erzeugt. Die Elektronenkonfiguration geht vermutlich von $d^7\text{-high-spin}$ zu $d^7\text{-low-spin}$ über, wodurch nur noch ein ungepaartes Elektron in den d-Orbitalen vorliegt. In Folge des JAHN-TELLER-Effekts, welcher im $d^7\text{-low-spin}$ -Fall stark ausgeprägt ist, wird eine perfekt quadratisch planare Anordnung der Liganden um das Cobaltatom realisiert. Für einen *low-spin*-Komplex sprechen im Vergleich zu den anderen Komplexen (**30**, **31**, **34**, **45**) auch die deutlich kürzeren Bindungslängen von Co1-N2 mit etwa 1.96 \AA und von Co1-N3 mit etwa 1.86 \AA in Komplex **33**. Die Bisswinkel der hier diskutierten Komplexe liegen bei $80.4\text{--}82.5^\circ$, wobei sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den realisierten Winkeln innerhalb der zwei Liganden eines Komplexes zeigen. Die Co1-N2- bzw. Co1-N5-Bindung ist im Fall aller Komplexe länger als die Bindung Co1-N3 bzw. Co1-N4. Entsprechend kann für die erst genannten Bindungen ein dativer und für die zuletzt genannten ein kovalenter Bindungscharakter zum Cobaltatom beschrieben werden. Im Ligandenrückgrat lässt sich bei jedem Komplex feststellen, dass die C1-N1-Bindung geringfügig kürzer ist als die C1-N3-Bindung. Dies lässt auf einen Doppelbindungscharakter der C1-N1-Bindung schließen. Da aber auch die Bindungslängen der C1-N3-Bindungen allesamt deutlich kürzer als die in der Literatur^[93] beschriebenen 1.47 \AA sind, ist von einer Delokalisierung von Elektronendichte über die zentralen NCN-Einheiten der Liganden auszugehen. Die Stickstoff-Stickstoff-Einfachbindungen N1-N2 bzw. N4-N5 sind deutlich elongiert, was der Vergleich mit dem in der Literatur beschriebenen Wert für eine solche Bindung von etwa 1.43 \AA zeigt. Diese Einheiten können unter thermischer Einwirkung entsprechend als Sollbruchstellen fungieren.

Thermische Untersuchungen der Verbindungen 30–35

Alle Cobalt-Komplexe (**30–35**) mit hydrazinbasierten Liganden wurden mittels TGA und SDTA auf ihre thermischen Eigenschaften untersucht. Die Kurven sind in Abbildung 1.18 gegenübergestellt, wobei der Temperaturbereich in allen Abbildungen zur besseren Vergleichbarkeit von 25–800 °C gewählt wurde. Die Kenngrößen, welche aus den erhaltenen Kurven ermittelt wurden, sind für alle Verbindungen in Tabelle 1.4 zusammengefasst.

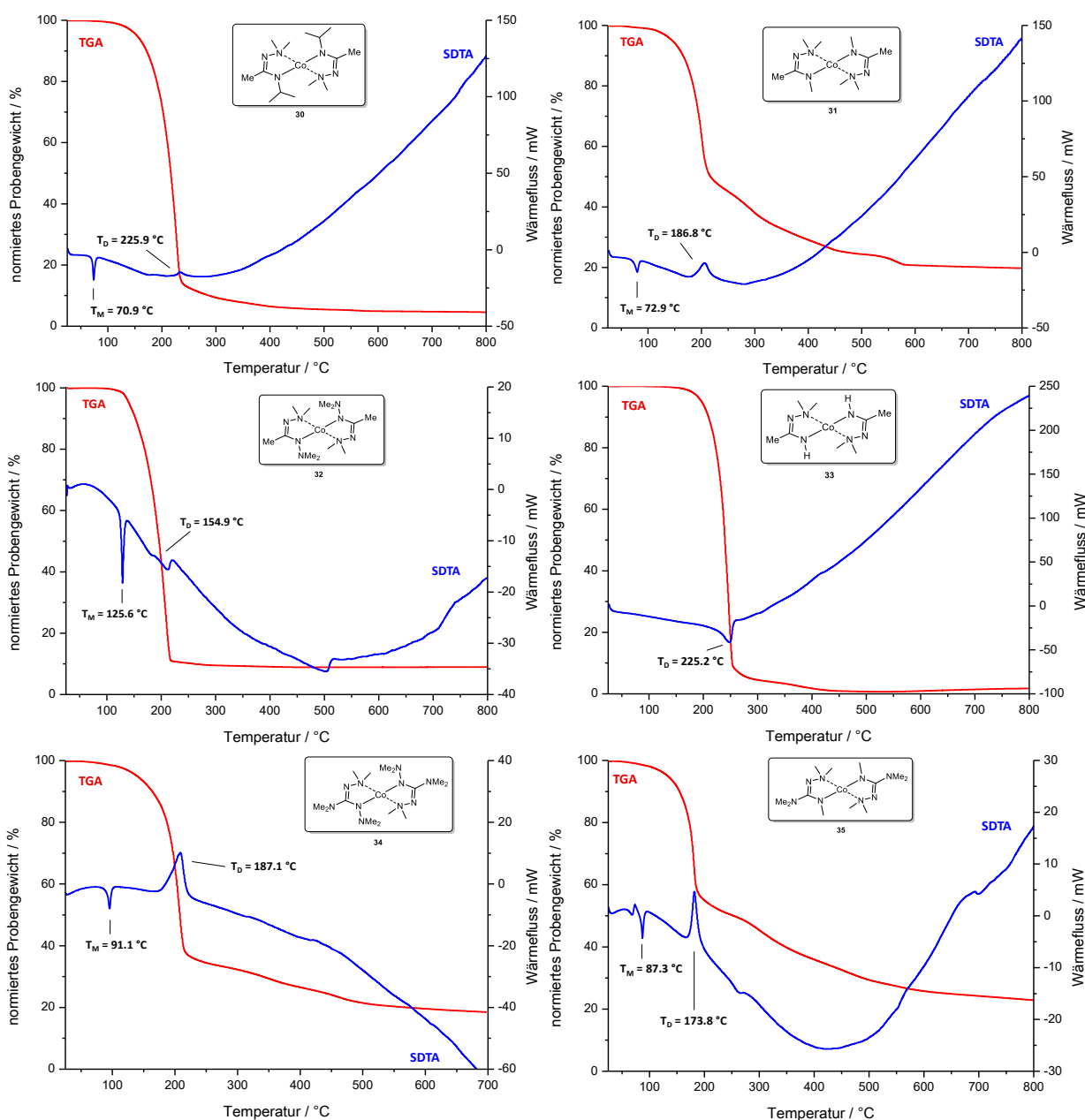


Abbildung 1.18: TGA- (rot) und SDTA-Kurve (blau) von [Co(dapa)₂] (**30**, oben links), [Co(dama)₂] (**31**, oben rechts), [Co(bdma)₂] (**32**, mittig links), [Co(Hmdma)₂] (**33**, mittig rechts), [Co(bdmg)₂] (**34**, unten links) und [Co(datg)₂] (**35**, unten rechts) (25 °C → 800 °C, 10 K/min, N₂: 30 mL/min).

Tabelle 1.4: Kenngrößen aus TGA und SDTA der Komplexe $[\text{Co}(\text{dapa})_2]$ (**30**, $\omega(\text{Co}) = 17.2\%$), $[\text{Co}(\text{dama})_2]$ (**31**, $\omega(\text{Co}) = 20.5\%$), $[\text{Co}(\text{bdma})_2]$ (**32**, $\omega(\text{Co}) = 17.1\%$), $[\text{Co}(\text{Hmdma})_2]$ (**33**, $\omega(\text{Co}) = 22.7\%$), $[\text{Co}(\text{bdmg})_2]$ (**34**, $\omega(\text{Co}) = 14.6\%$) und $[\text{Co}(\text{datg})_2]$ (**35**, $\omega(\text{Co}) = 17.1\%$) aus Abbildung 1.18.

	3%-Abbau / °C	T _{MA} / °C	Gesamtmasseabbau / %	T _M (Onset) / °C	T _D (Onset) / °C
$[\text{Co}(\text{dapa})_2]$ (30)	140.8	227.7	95.9	74.0	225.9
$[\text{Co}(\text{dama})_2]$ (31)	130.8	201.2	80.4	72.9	186.8
$[\text{Co}(\text{bdma})_2]$ (32)	135.4	207.8	91.0	125.6	154.9
$[\text{Co}(\text{Hmdma})_2]$ (33)	187.9	247.1	98.3	-	225.2
$[\text{Co}(\text{bdmg})_2]$ (34)	123.0	207.2	81.1	91.1	187.1
$[\text{Co}(\text{datg})_2]$ (35)	115.5	180.8	78.0	83.2	173.8

25 °C → 800 °C, 10 K/min, N₂: 30 mL/min.

Alle erhaltenen TGA-Kurven aus Abbildung 1.18 lassen sich einem einstufigen Zersetzungsprozess zuordnen. Dabei zeigen die Kurven von $[\text{Co}(\text{dapa})_2]$ (**30**), $[\text{Co}(\text{bdma})_2]$ (**32**) und $[\text{Co}(\text{Hmdma})_2]$ (**33**) einen besonders schnellen Massenabbau innerhalb eines Temperaturbereichs von nur etwa 100 °C. Anhand eines einzigen Minimums konnte über die erste Ableitung der Kurven nur ein Zersetzungsprozess bestimmt werden. Zwar ist anfänglich ein ähnlicher TGA-Kurvenverlauf auch für $[\text{Co}(\text{dama})_2]$ (**31**), $[\text{Co}(\text{bdmg})_2]$ (**34**) und $[\text{Co}(\text{datg})_2]$ (**35**) zu beobachten. Über die erste Ableitung der TGA-Kurven konnten für diese Verbindungen neben dem Minimum des Hauptabbauprozesses weitere, sich überlagernde Zersetzungsprozesse erkannt werden. Diese zeigen jedoch keine einzelnen Stufen mit definierbaren Plateaus. Der gesamte Abbauprozess flacht in Folge dessen ab und erstreckt sich letztlich über mehrere hundert Grad Celsius. Bei Betrachtung der ermittelten Kenngrößen (vgl. Tabelle 1.4) ist es hilfreich das Molekulargewicht der Komplexe zu berücksichtigen. In Abbildung 1.19 ist eine Übersicht gezeigt, welche die molaren Massen der diskutierten Komplexe auf einer Achse zeigt. Dabei weist der Komplex $[\text{Co}(\text{Hmdma})_2]$ (**33**) die geringste molekulare Masse auf, wohingegen der Komplex $[\text{Co}(\text{bdmg})_2]$ (**34**) mit deutlichem Abstand der mit dem höchsten Molekulargewicht ist. Die Komplexe $[\text{Co}(\text{bdma})_2]$ (**32**) und $[\text{Co}(\text{datg})_2]$ (**35**) liegen als Konstitutionsisomere vor und sind von besonderem Interesse für die Diskussion, da diese rein auf strukturellen Beziehungen beruhen kann.

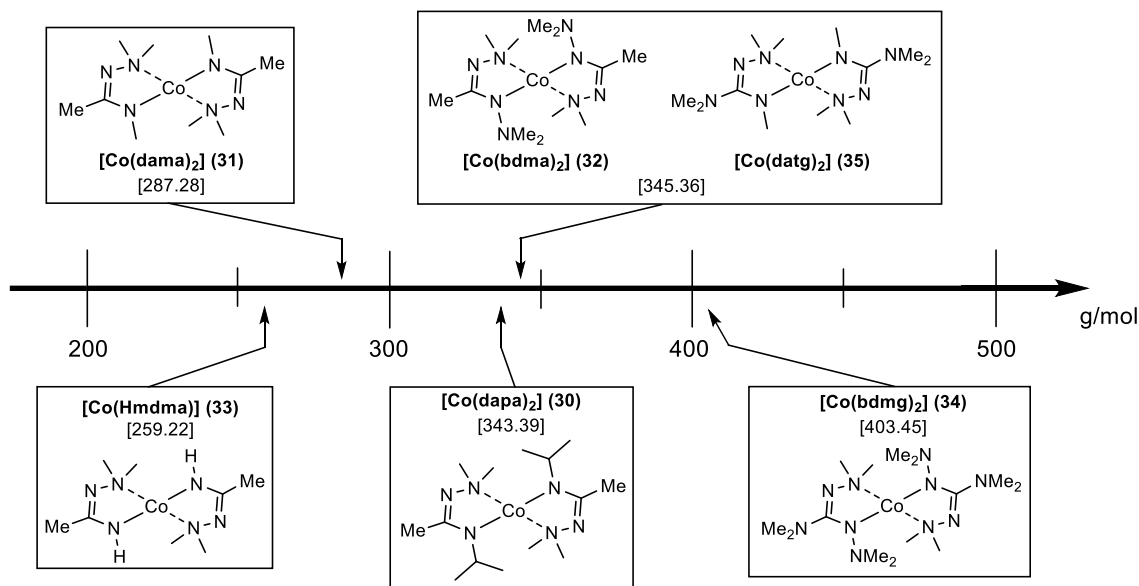


Abbildung 1.19: Übersicht der Molekulargewichte der in diesem Kapitel untersuchten Cobalt-Komplexe (**30–35**).

Der 3%-Abbau liegt bei $[\text{Co}(\text{datg})_2]$ (**35**) mit $T = 115.5\text{ °C}$ von allen betrachteten Komplexen am frühesten vor, wohingegen jener von $[\text{Co}(\text{Hmdma})_2]$ (**33**) mit $T = 187.9\text{ °C}$ am höchsten liegt. Ein Trend innerhalb der erhaltenen Werte ist nicht erkennbar. Dieser wäre generell nur schwer formulierbar, da der 3%-Abbau von vielen Faktoren abhängig ist und kaum eine stichhaltige Aussage über die thermischen Eigenschaften zulässt. Ein Schmelzpunkt (T_M) in Form eines endothermen Signals in der SDTA-Kurve konnte für alle Komplexe mit Ausnahme von $[\text{Co}(\text{Hmdma})_2]$ (**33**) bestimmt werden. Dies wurde jeweils auch mittels optischer Schmelzpunktbestimmung bestätigt. Für $[\text{Co}(\text{datg})_2]$ (**35**) wurde ein weiterer endothermer Prozess bei $T(\text{Onset}) = 59.4\text{ °C}$ detektiert, welcher dem Schmelzpunkt bei $T_M(\text{Onset}) = 83.2\text{ °C}$ vorgelagert ist. In diesem Temperaturbereich konnte optisch keine Veränderung der Probe beobachtet werden, wohingegen der benannte Schmelzpunkt klar als ein solcher erkannt wurde. Es handelt sich dabei möglicherweise um eine Phasenumwandlung im Festkörper. Abbildung 1.20 zeigt den Ausschnitt von 25–150 °C aus den einzeln aufgeführten SDTA-Kurven im Bereich ihrer Schmelzpunkte. Die entsprechende Kurve von $[\text{Co}(\text{Hmdma})_2]$ (**33**) wurde nicht mit abgebildet.

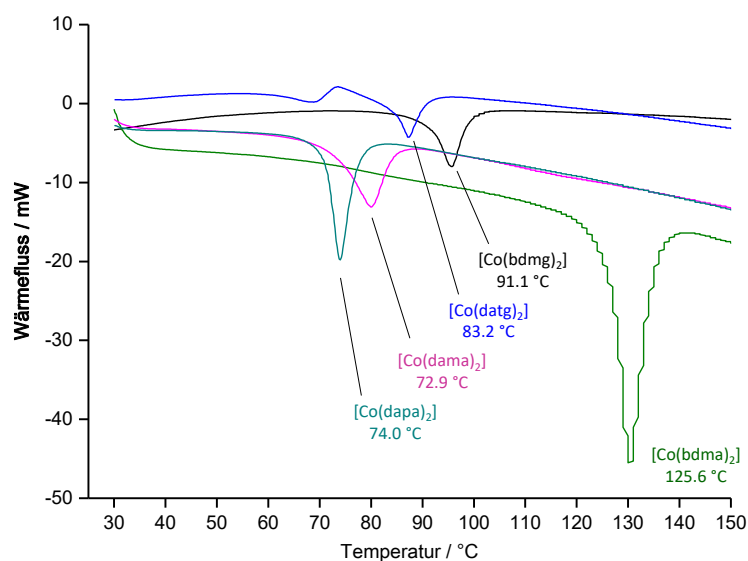


Abbildung 1.20: Vergleich der SDTA-Kurven im Bereich der Signale für die Schmelzprozesse von $[\text{Co}(\text{dapa})_2]$ (**30**), $[\text{Co}(\text{dama})_2]$ (**31**), $[\text{Co}(\text{bdma})_2]$ (**32**), $[\text{Co}(\text{bdmg})_2]$ (**34**) und $[\text{Co}(\text{datg})_2]$ (**35**).

Die Schmelzpunkte steigen gemäß $[\text{Co}(\text{dapa})_2]$ (**30**) \rightarrow $[\text{Co}(\text{dama})_2]$ (**31**) \rightarrow $[\text{Co}(\text{datg})_2]$ (**35**) \rightarrow $[\text{Co}(\text{bdmg})_2]$ (**34**) \rightarrow $[\text{Co}(\text{bdma})_2]$ (**32**) an, wobei **32** mit rund 126 °C einen deutlichen Abstand von etwa 35 °C zu den anderen Schmelztemperaturen aufweist, welche alle in einem Bereich von etwa 74–91 °C liegen. Ein gewisser Trend im Zusammenhang mit dem Molekulargewicht der Verbindungen lässt sich erkennen, wobei lediglich $[\text{Co}(\text{dapa})_2]$ (**30**) einen für die relativ hohe Molmasse niedrigen Schmelzpunkt aufweist. So würde für **30** ein höherer Schmelzpunkt erwartet werden, da dieser Komplex im Vergleich mit $[\text{Co}(\text{dama})_2]$ (**31**) über ein höheres Molekulargewicht verfügt. Die Symmetrie und daraus resultierende höhere Gitterenergie im Festkörper könnte der Grund für den verhältnismäßig hohen Schmelzpunkt von Komplex **32** sein. Eine von SCHORN durchgeführte Kristallstrukturanalyse dieses Komplexes lieferte eine orthorhombische Zelle für **32**¹⁹, welche folglich im Vergleich zu den analogen Komplexen in monoklinen (**30**, **31**, **33**, **35**) und triklinen (**34**) Zellen eine höhere

¹⁹ Raumgruppe: $Pnmb$, Gitterkonstanten: $a = 10.0204(3)\text{ Å}$, $b = 10.6368(4)\text{ Å}$, $c = 16.6963(5)\text{ Å}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.^[80]

Symmetrie der Verbindung im kristallinen Zustand zeigte.^[80] Da alle Verbindungen als kristalline Proben für die thermischen Untersuchungen verwendet wurden, liefert dieser Befund eine schlüssige Erklärung für den signifikant höheren Schmelzpunkt. Zusammenfassend kann anhand des Trends der Verbindungen eine Abhängigkeit der Schmelzpunkte von der Symmetrie im Festkörper und einem zunehmenden Molekulargewicht formuliert werden.

Alle Zersetzungsprozesse T_D liegen in einem Temperaturbereich von 187–225 °C, wobei die detektierten Signale als exotherme Prozesse beobachtet wurden. Auch hier bildet $[\text{Co}(\text{Hmdma})_2]$ (**33**) die Ausnahme, da ein endothermer Zersetzungsprozess beobachtet wurde. Für die einsetzenden Zersetzungstemperaturen ist kein Trend erkennbar, welcher in Zusammenhang mit dem Molekulargewicht der Verbindungen steht. Der leichteste Komplex $[\text{Co}(\text{Hmdma})_2]$ (**33**) weist in dieser Reihe sogar den höchsten Zersetzungspunkt von $T_D = 225.2$ °C auf. Die am frühesten einsetzende Zersetzungstemperatur ist für $[\text{Co}(\text{bdma})_2]$ (**32**) bei $T_D = 154.9$ °C zu beobachten. Mit $T_D = 173.8$ °C unterscheidet sich $[\text{Co}(\text{datg})_2]$ (**35**) trotz desselben Molekulargewichtes deutlich von Verbindung **32**. Dieser nicht vorhandene Trend zwischen Schmelz- und Zersetzungspunkt, welcher auch nicht im Einklang mit dem Molekulargewicht der Verbindungen steht, zeigt deutlich, dass diese Prozesse unterschiedlichen Einflüssen unterliegen müssen.

So scheint es schlüssig, dass für eine Zersetzung die Frage nach möglichst stabilen Zersetzungsprodukten eine signifikante Rolle spielt. Dabei fällt auf, dass das Ligandenrückgrat von $[\text{Co}(\text{bdma})_2]$ (**32**), $[\text{Co}(\text{bdmg})_2]$ (**34**) und $[\text{Co}(\text{datg})_2]$ (**35**) mindestens eine exozyklische NMe_2 -Gruppe mehr trägt, als das der anderen Komplexe. Zersetzungsprodukte mit NMe_2 -Einheiten werden folglich besser stabilisiert als solche mit Alkyl-Einheiten und werden somit unter thermischer Einwirkung früher gebildet. In diesem Zusammenhang könnte auch der bereits genannte Unterschied zwischen den Konstitutionsisomeren $[\text{Co}(\text{bdma})_2]$ (**32**) und $[\text{Co}(\text{datg})_2]$ (**35**) einer Erklärung unterzogen werden. Demnach ist die Stickstoff-Stickstoff-Einfachbindung der exozyklischen NMe_2 -Gruppe sehr viel instabiler als die Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung der NMe_2 -Gruppe am sp^2 -Kohlenstoffatom, wodurch ein niedrigerer Zersetzungspunkt zu beobachten ist. Dies kann als *Proof of Concept* angesehen werden, welches das grundlegende Designkonzept bestätigt, dass die Einführung von labilen N-N-Einfachbindungen zu einer schnelleren Zersetzung führen.

Eine weitere Kenngröße bei der Diskussion der thermischen Eigenschaften stellt der Wert des Gesamtmasseabbaus dar. Prinzipiell kann ausgehend vom Molekulargewicht der jeweiligen Verbindung und der gewählten Einwaage über diesen Wert errechnet werden, welches Zersetzungsprodukt am Ende des Experimentes erhalten wurde. Für die Komplexe $[\text{Co}(\text{bdma})_2]$ (**32**), $[\text{Co}(\text{dapa})_2]$ (**30**) und $[\text{Co}(\text{Hmdma})_2]$ (**33**) liegt der Gesamtmasseabbau bei über 90%, was mehr Masseverlust entspricht als theoretisch für elementares Cobalt erwartet (vgl. Schema 1.19). Da während der Messung des Experimentes im offenen System ein gewisser Anteil des jeweiligen Komplexes aus der Probe unzersetzt sublimiert oder verdampft sein muss, wurde für alle Komplexe auch eine optische Schmelzpunktbestimmung durchgeführt, um diese Annahme zu bestätigen. Dabei konnte bei jeder Probe vor dem Zersetzungspunkt beobachtet werden, dass sowohl eine Sublimation, als auch nach dem Schmelzpunkt aus der flüssigen Phase eine Verdampfung der Komplexe eintrat. Letzteres gilt nicht für $[\text{Co}(\text{Hmdma})_2]$ (**33**), da kein Schmelzpunkt beobachtet wurde. Als Folge der partiellen Flüchtigkeit sind alle erhaltenen Werte für den Gesamtmasseabbau in diesem Sinne das Ergebnis sich überlagernder Verdampfungs- und Zersetzungsprozesse und können nicht für eine Aussage über die Zusammensetzung der Rückstände heran-

gezogen werden. Von den erhaltenen Rückständen aus der TGA wurden Röntgenpulverdiffraktogramme aufgenommen. Die Messergebnisse aller Rückstände, mit Ausnahme dem von $[\text{Co}(\text{Hmdma})_2]$ (**33**), welcher keine kristallinen Phasen zeigte, sind in Abbildung 1.21 dargestellt.

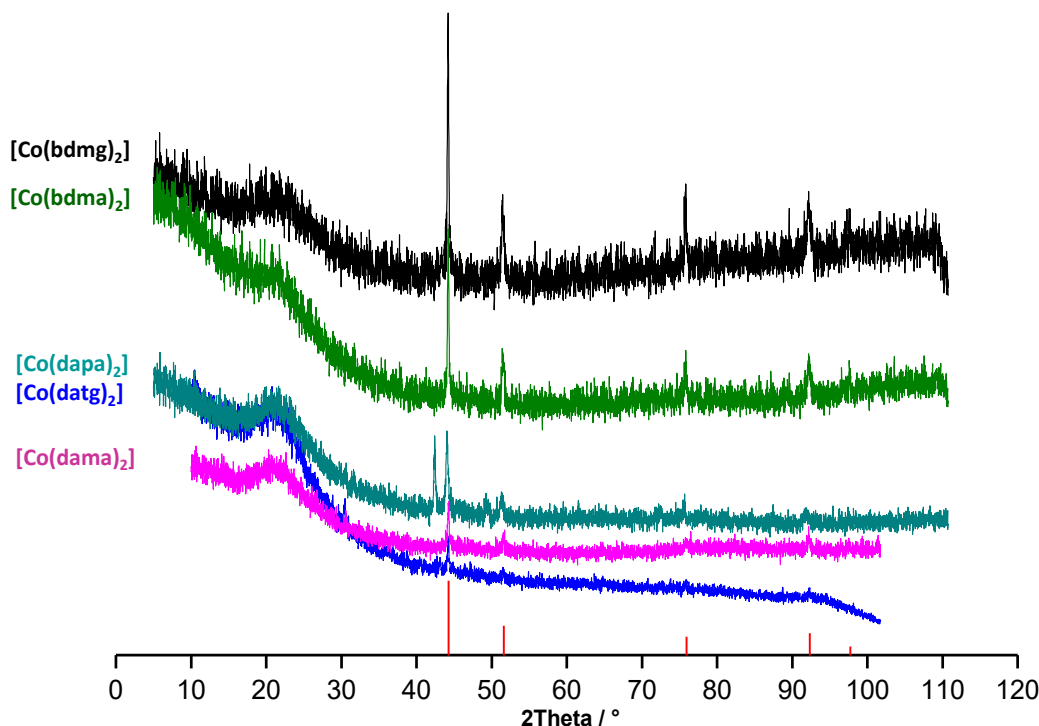


Abbildung 1.21: Röntgenpulverdiffraktogramme der erhaltenen Rückstände aus der TGA von $[\text{Co}(\text{dapa})_2]$ (**30**) (türkis), $[\text{Co}(\text{dama})_2]$ (**31**, rosa), $[\text{Co}(\text{bdma})_2]$ (**32**, grün), $[\text{Co}(\text{bdmg})_2]$ (**34**, schwarz) und $[\text{Co}(\text{datg})_2]$ (**35**, blau) sowie die literaturbekannten^[99] Reflexlagen von elementarem Cobalt (rot, kubisch: $Fm\bar{3}m$).

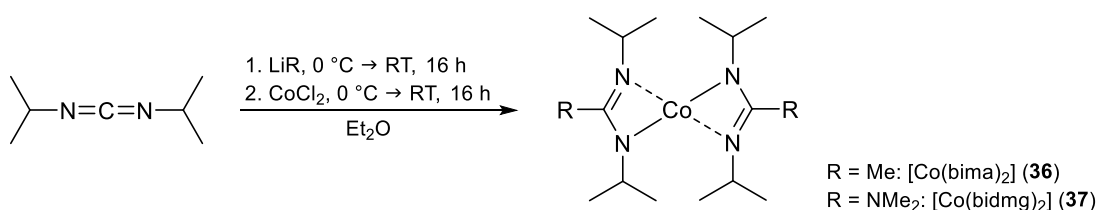
Durch Vergleich mit literaturbekannten Daten konnte gezeigt werden, dass in allen erhaltenen Rückständen eine mikrokristalline Phase von elementarem Cobalt vorlag. Im Fall der beiden Komplexe $[\text{Co}(\text{datg})_2]$ (**35**) und $[\text{Co}(\text{dama})_2]$ (**31**) war die Signalintensität sehr schwach, sodass intensitätsschwache Signale nicht detektiert wurden. Im Diffraktogramm von $[\text{Co}(\text{dapa})_2]$ (**30**) wurden neben den Signalen für elementares Cobalt weitere Signale einer nicht identifizierbaren anderen Phase detektiert.

1.3.2.2 Flüchtige Cobalt-Komplexe mit *N*-Organo-Amidinat- und Guanidinat-Liganden

In diesem Kapitel werden flüchtige Cobalt-Komplexe mit klassischen *N,N'*-Dialkyl-Amidinat- und Guanidinat-Liganden diskutiert. Dabei stand zunächst der Vergleich des literaturbekannten *N,N'*-Di-*iso*-propyl-Amidinat-Komplexes [Co(bima)₂] (**36**) mit dem analog *N*-substituierten Guanidinat-Komplex [Co(bidmg)₂] (**37**) im Fokus der Untersuchungen. Weiter wurde ein asymmetrischer Guanidin-Ligand mit *N-tert*-Butyl-*N'*-ethyl-Substitution auf dessen komplexchemische Eigenschaften mit Cobalt untersucht.

Beschreibung der Verbindungen [Co(bima)₂] (**36**) und [Co(bidmg)₂] (**37**)

Die Verbindung [Co(bima)₂] (**36**) wurde im Jahr 2003 erstmalig von GORDON und Mitarbeitern beschrieben und neben vergleichbaren Übergangsmetallkomplexen im Hinblick auf deren thermische Eigenschaften diskutiert.^[38] Erhalten wurde **36** über eine Salzeliminierungsreaktion aus der Lithium-Verbindung des Liganden und einem halben Äquivalent CoCl₂. Die Lithium-Verbindung wurde dabei über die Umsetzung von *N,N'*-Di-*iso*-propylcarbodiimid mit äquimolaren Mengen an Methyllithium in Diethylether synthetisiert. Zu dem Lithium-Salz wurde bei 0 °C CoCl₂ gegeben und nach Aufarbeitung die Zielverbindung [Co(bima)₂] (**36**) als grüner Feststoff erhalten.²⁰ Für das literaturunbekannte Guanidin-Analogon [Co(bidmg)₂] (**37**) wurde dieselbe Synthesestrategie unter dem Einsatz von Lithiumdimethylamid anstelle des Methyllithiums verfolgt. Nach Aufarbeitung wurde **37** in Form eines blauen Feststoffs erhalten. Die Synthese beider Komplexe ist in Schema 1.22 gezeigt. Die Verbindungen wurden mittels EI(+)-Massenspektrometrie, IR-Spektroskopie, Elementaranalyse sowie TGA/SDTA charakterisiert.



Schema 1.22: Darstellung von [Co(bima)₂] (**36**) und [Co(bidmg)₂] (**37**).

Die analysenreine Isolierung der beiden Cobalt-Komplexe **36** und **37** erfolgte im Feinvakuum bei 60 °C mittels Sublimation im Fall des Amidinat-Komplexes **36** bzw. mittels Kondensation im Fall des Guanidinat-Komplexes **37**. Dabei stieg [Co(bidmg)₂] (**37**) als blauer Dampf im Sublimationsrohr hoch und wurde nach der Kondensation an der Kolbenwand mit der Zeit wieder vollständig fest. Abbildung 1.22 illustriert diesen Vorgang. Das Schlenkrohr (rechts), in welches die erstarrte, kondensierte Phase nach erneutem Schmelzen hineinfließt, wurde nachträglich angebracht.

²⁰ In der Literatur wurde diese Reaktion bei –30 °C durchgeführt.^[38] Im Grunde veränderte die höhere Temperatur das Ergebnis nicht signifikant. Die im Folgenden diskutierte Kristallstruktur eines Nebenproduktes könnte hingegen eine Folge dieser Änderung in der Syntheseführung sein.

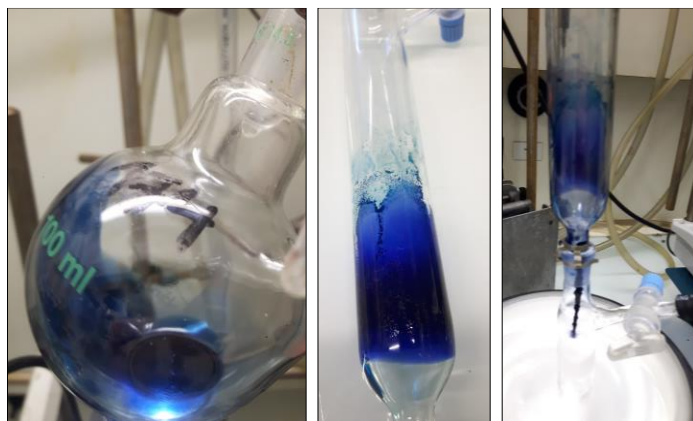


Abbildung 1.22: $[\text{Co}(\text{bidmg})_2]$ (**37**) in der flüssigen Phase bei 60 °C (links), als kondensierter Dampf mit beginnendem Übergang in die feste Phase (mittig), und nach leichtem Erhitzen des erstarrten Kondensats mit dem Heißluftföhn unter sofortigem Übergang in die flüssige Phase (rechts).

Nach vollständiger Verdampfung von **37** konnten im Rückstand blau-violettfarbene Kristalle eines Nebenproduktes isoliert werden, welche für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Dabei handelt es sich um einen heteroleptischen Komplex, in welchem das Cobaltatom von nur einem bidmg-Liganden und von einem neuartigen, nicht gezielt dargestellten Liganden koordiniert wird. Das erhaltene Nebenprodukt **38** kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Abbildung 1.23 zeigt die erhaltene Molekülstruktur, sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

Bei Betrachtung der klassischen, symmetrisch substituierten *N*-Organo-Liganden konnte an dieser Stelle das Literaturwissen über das Vorliegen dieser Verbindungen im Festkörper erweitert werden. So ist auch für den analogen Amidinat-Komplexes $[\text{Co}(\text{bima})_2]$ (**36**) bereits eine monomere Festkörperstruktur vorausgesagt worden,^[100] welche später experimentell bestätigt werden konnte.^[38]

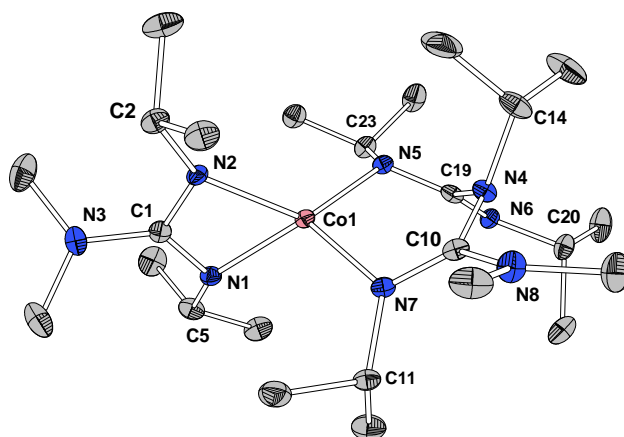
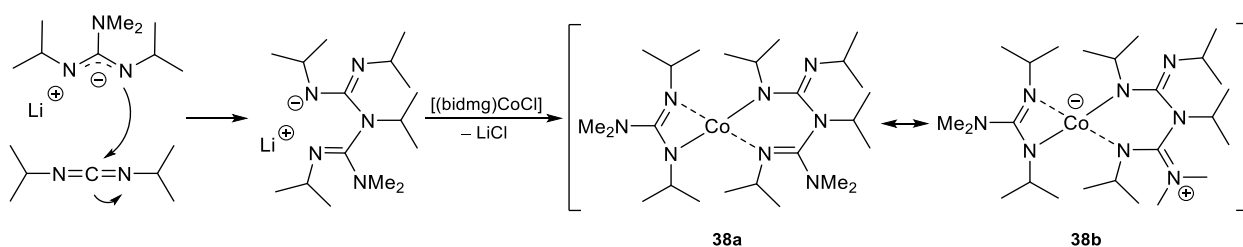


Abbildung 1.23: Molekülstruktur des Nebenprodukts **38** aus der Synthese von $[\text{Co}(\text{bidmg})_2]$ (**37**). Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / °: Co1-N1: 2.0712(17), Co1-N2: 2.0075(16), Co1-N5: 1.9686(15), Co1-N7: 2.0348(16), C1-N1: 1.339(3), C1-N2: 1.330(3), C1-N3: 1.386(2), N1-C5: 1.4727(3), N2-C2: 1.466(3), N4-C10: 1.375(2), N4-C14: 1.496(3), N4-C19: 1.375(2), N7-C10: 1.309(3), N7-C11: 1.484(3), N8-C10: 1.370(3), N5-C19: 1.359(2), N5-C23: 1.478(3), N6-C19: 1.282(2), N6-C20: 1.461(3), N1-Co1-N2: 65.81(6), N5-Co1-N7: 96.27(6), Co1-N5-C19: 110.21(12), Co1-N7-C10: 116.11(13), N1-C1-N2: 112.28(17), N1-C1-N3: 124.78(18), N2-C1-N3: 122.90(18), N4-C10-N7: 120.02(17), N4-C19-N5: 112.94(16).

Das Zentralatom des heteroleptischen Komplexes **38** kann als verzerrt tetraedrisch koordiniert beschrieben werden. Einer der Liganden ist der erwartungsgemäße bidmg-Ligand, welcher chelatisierend über zwei Stickstoffatome unter Ausbildung eines viergliedrigen Zyklus das Cobaltatom halbseitig koordiniert. Die beiden Bindungen N1-Co1 und N2-Co1 sind mit etwa 2.07 Å und 2.01 Å nahezu gleich lang und weisen demnach auf eine Delokalisierung der Elektronendichte in der CN₃-Einheit des Ligandenrückgrats hin. Die erhaltenen Werte stimmen gut mit der literaturbekannten Molekülstruktur von [Co(bima)₂] (**36**) überein.^[38,41] Dem gegenüber stehen die in Kapitel 1.3.2.1 vorgestellten Cobalt-Komplexe mit hydrazinbasierten Ligandensystemen, in welchen die Ausbildung fünfgliedriger Zyklen beobachtet wurde. In diesen Komplexen lassen sich anhand der Bindungslängen klar Bindungen mit kovaltem Charakter von jenen mit dativem Charakter unterscheiden. Die CN₃-Einheit liegt in dem hier diskutierten Ligandenrückgrat nahezu trigonal planar vor. Der Bisswinkel N1-Co1-N2 entspricht mit etwa 112° nahezu den idealen 120°. Die Winkel zwischen N1-C1-N3 und N2-C1-N3 sind etwas stumpfer als im Idealfall. Der zweite Ligand koordiniert das Zentralatom ebenfalls halbseitig chelatisierend über zwei Stickstoffatome, jedoch unter Ausbildung eines sechsgliedrigen Zyklus mit NCNCN-Rückgrat. Im Falle dieses Liganden liegen mit etwa 1.97 Å (Co1-N5) und 2.04 Å (Co1-N7) ebenfalls zwei ähnlich lange Bindungen der koordinierenden Stickstoffatome zum Zentralatom vor. Dennoch muss die Bindung Co1-N7 einen gewissen dativen Charakter aufweisen, welcher sich zwangsläufig aus der Verteilung der Doppelbindungen innerhalb des Ligandrückgrats ergibt. Dies wird bei Betrachtung der Grenzstruktur **38b** deutlich, bei welcher der dative Charakter des N7-Atoms durch Ladungsdelokalisation in einer zwitterionischen Form verstärkt wird. Die Bindung N6-C19 ist mit etwa 1.28 Å deutlich kürzer als die beiden anderen Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen dieser CN₃-Einheit mit etwa 1.36 Å (N5-C19) und 1.47 Å (N4-C19), sodass sich für Co1-N5 ein kovalenter Bindungscharakter ergeben muss. Entsprechend verhält es sich mit der zweiten CN₃-Einheit um das C10-Atom, nur dass in diesem Fall die Bindung zwischen N7-C10 mit etwa 1.31 Å die kürzere Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung ist und folglich eine dative Co1-N7-Bindung über das freie Elektronenpaar des Imin-Stickstoffatoms vorliegt. Das im Sinne der NCNCN-Einheit zentrale Stickstoffatom N4 weist eine trigonal-pyramidale Konfiguration auf, was das Vorhandensein eines freien Elektronenpaares bestätigt und wodurch sich in der Folge das gesamte Ligandenrückgrat abwinkelt.

Schema 1.23 zeigt einen plausiblen Mechanismus der Bildung des Liganden und der Reaktion zum letztlich isolierten Cobalt-Komplex. Dabei reagiert eine bereits gebildete Lithium-Verbindung Li(bidmg) *in situ* mit einem Äquivalent *N,N'*-Di-*iso*-propylcarbodiimid zur Vorstufe des neuartigen Liganden. Diese reagiert im nächsten Schritt dann mit dem einfach substituierten Komplex [CoCl(bidmg)] in einer Salzeliminierungsreaktion zur heteroleptischen Verbindung **38**.



Schema 1.23: Plausibler Mechanismus zur Bildung des Nebenproduktes **38** aus der Synthese von [Co(bidmg)₂] (**37**) mit mesomeren Grenzstrukturen **38a** und **38b**.

In der Literatur finden sich keine Liganden oder Struktur motive, welche dem hier erhaltenen ähnlich sind. Literaturbekannte, strukturverwandte NCNCN-Systeme sind Derivate des Bis-Tetrazolamins, welche von LIN *et al.* beschrieben und für diverse Übergangsmetallkomplexe diskutiert werden.^[101] Diese weisen zwar auch ein NCNCN-Grundgerüst auf, welches jedoch durch zwei Tetrazol-Einheiten definiert ist und entsprechend nicht mit dem hier erhaltenen Komplex vergleichbar ist.

Die beiden gut vergleichbaren Komplexe $[\text{Co}(\text{bima})_2]$ (**36**) und $[\text{Co}(\text{bidmg})_2]$ (**37**) wurden mittels TGA/SDTA auf ihre thermischen Eigenschaften untersucht. Abbildung 1.24 zeigt die erhaltenen Messkurven beider Verbindungen, in Tabelle 1.5 sind die dazugehörigen Kenngrößen gegenübergestellt.

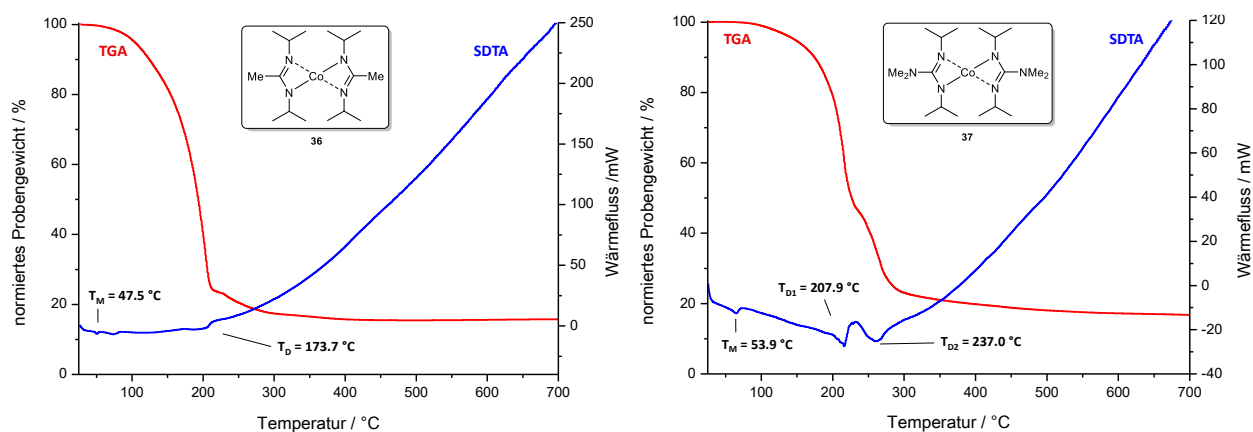


Abbildung 1.24: TGA- (rot) und SDTA-Kurven (blau) von $[\text{Co}(\text{bima})_2]$ (**36**, links), $[\text{Co}(\text{bidmg})_2]$ (**37**, rechts) ($25^\circ\text{C} \rightarrow 800^\circ\text{C}$, 10 K/min , N_2 : 30 mL/min).

Tabelle 1.5: Kenngrößen aus TGA und SDTA für $[\text{Co}(\text{bima})_2]$ (**36**, $\omega(\text{Co}) = 17.1\%$) und $[\text{Co}(\text{bidmg})_2]$ (**37**, $\omega(\text{Co}) = 14.8\%$).

	$[\text{Co}(\text{bima})_2]$ (36)	$[\text{Co}(\text{bidmg})_2]$ (37)
3%-Abbau / $^\circ\text{C}$	91.1	127.6
T_{MA} / $^\circ\text{C}$	203.4	215.9
Gesamtmasseabbau / %	84.0	83.2
$T_M(\text{Onset})$ / $^\circ\text{C}$	47.5	53.9
$T_{D1}(\text{Onset})$ / $^\circ\text{C}$	202.6	207.9
$T_{D2}(\text{Onset})$ / $^\circ\text{C}$	-	237.0

25 $^\circ\text{C} \rightarrow 700^\circ\text{C}$, 10 K/min, N_2 : 30 mL/min.

Den TGA-Kurven beider Verbindungen liegt ein einstufiger Abbau zugrunde, welcher im Fall von $[\text{Co}(\text{bima})_2]$ (**36**) von einem und im Fall von $[\text{Co}(\text{bidmg})_2]$ (**37**) von zwei Zersetzungsprozessen bestimmt ist. Diese lässt sich über die erste Ableitung der TGA-Kurven deutlich definieren. Für den Amidinat-Komplex **36** sind thermogravimetrische Untersuchungen bereits literaturbekannt, wobei ein gleicher TGA-Kurvenverlauf erhalten wurde, aber die daraus ermittelten Kenngrößen deutlich von den hier bestimmten abweichen. So wird der Schmelzpunkt mit 84°C und ein Zersetzungspunkt mit 350°C angegeben.^[38] Beide Werte liegen deutlich

höher, als die in dieser Arbeit ermittelten Werte von etwa 48 °C und 203 °C.²¹ Der 3%-Abbau liegt für den Amidinat-Komplex (**36**) bei etwa 91 °C und ist somit deutlich niedriger, als der des Guanidinat-Komplexes (**37**) mit etwa 128 °C. Die ermittelten Schmelzpunkte liegen mit etwa 48 °C und 54 °C in einem ähnlichen Bereich unterhalb des 3%-Abbaus und beide Verbindungen sind bis zum jeweiligen Zersetzungspunkt über einen weiten Temperaturbereich von rund 150 °C thermisch stabil. Dies ist eine wünschenswerte Eigenschaft im Sinne einer Anwendbarkeit als Präkursoren in CVD-Prozessen, da die Verbindungen bei niedrigen Temperaturen von deutlich unter 100 °C zersetzungsfrei verdampfbar sind. Die beiden beobachteten Zersetzungsprozesse des Guanidinat-Komplexes (**37**) lassen sich auch in der SDTA-Kurve unterscheiden, da der erste ein endothermer und der zweite ein exothermer Vorgang ist, weswegen folglich auch zwei Onset-Werte für die Prozesse ermittelt wurden. Bei Ersterem könnte es sich um eine endotherme Verdampfung handeln, welche bei höheren Temperaturen von einer exothermen Zersetzung überlagert wird. Der jeweilige Gesamtmasseabbau beider Verbindungen von 84% (**36**) und 83% (**37**) würde ohne Berücksichtigung von Verdampfungsprozessen in einem Bereich liegen, in welchem elementares Cobalt als Rückstand erwartet wird. Da aber nicht zuletzt durch eine optische Schmelzpunktbestimmung solche Verdampfungsprozesse vor der Zersetzung der Verbindungen in beiden Fällen beobachtet wurden, sind die erhaltenen Werte für den Gesamtmasseabbau nicht aussagekräftig. Eine Untersuchung der Rückstände mittels RPD-Experimenten lieferte keine Aussage über die Zusammensetzung der Proben, da keine mikrokristallinen Phasen vorlagen.

Zusammenfassend lassen sich für das Amidinat [Co(bima)₂] (**36**) und das Guanidinat [Co(bidmg)₂] (**37**) im direkten Vergleich ähnliche Schmelz- und Zersetzungspunkte, sowie ein nahezu gleicher prozentualer Gesamtmasseabbau beschreiben. Beide Verbindungen sind niedrigschmelzend, über einen weiten Temperaturbereich thermisch stabil und besitzen folglich ein hohes Potential für eine potentielle Anwendung in ALD- oder CVD-Prozessen.

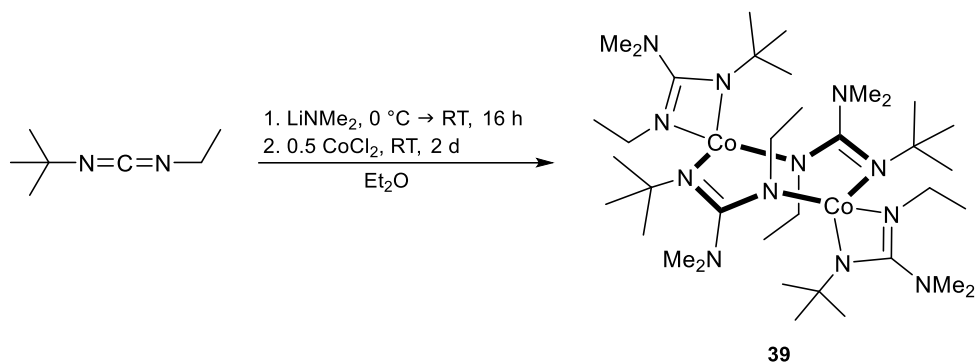
Unglücklicherweise wurde kurz nach Abschluss der für dieses Kapitel nötigen praktischen Arbeiten der Komplex [Co(bidmg)₂] (**37**), welcher zu Beginn der Arbeiten noch literaturunbekannt war, von zwei chinesischen Arbeitsgruppen gemeinsam publiziert.^[47] Die Autoren beschreiben dabei letztlich dieselben Ergebnisse in Bezug auf Darstellung, Charakterisierung und thermische Untersuchungen, welche im Rahmen dieser Arbeit erhalten wurden. Die einzige Ausnahme stellt die fehlende Kristallstruktur dar, wobei in der vorliegenden Arbeit zumindest ein Nebenprodukt kristallographisch untersucht wurde. Ferner wiesen die Autoren eine potentielle Anwendbarkeit dieser Verbindungsklasse in Prozessen der chemischen Gasphasenabscheidung in einigen Experimenten nach. Dabei wurde jedoch nicht Verbindung **37** exemplarisch untersucht, sondern deren Analogon mit einer N(SiMe₃)₂-Einheit am quartären Kohlenstoffatom. Abscheidungsexperimente in einem Heißwandreaktor bei 250 °C führten mit Sauerstoff als Reaktivgas zur Bildung von Schichten an Co₃O₄ auf einer SiO₂/Si-Oberfläche. Analoge Experimente mit Verbindung **37** wurden nicht beschrieben.

²¹ Laut experimentellem Teil der zitierten Publikation wurden die TGA- und DSC-Kurven in einer Glovebox an einem Gerät der Fa. NETZSCH mit einer Aufheizrate von 10 K/min durchgeführt. Abweichungen können dabei schon aufgrund der unterschiedlichen Experimente (SDTA ↔ DSC) zustande kommen. Die Einwaagen werden mit 10–20 mg angegeben und liegen damit höher als die eigenen, die in diesen beiden Fällen unter 10 mg betrugen. Darüber hinaus wird nicht ersichtlich, dass der erhaltene Komplex von den Autoren nach der Isolierung aufgereinigt wurde, was ebenfalls die Abweichungen erklären könnte.

Beschreibung der Verbindung $[\text{Co}_2(\text{tedmg})_4]$ (**39**)

GORDON und Mitarbeiter berichten von der Synthese von *N*-Organo-Amidinen mit symmetrischer und mit asymmetrischer Substitution an den koordinierenden Stickstoffatomen und beschreiben den Trend einer deutlichen Schmelzpunktniedrigung bei Verwendung eines asymmetrischen Liganden in entsprechenden Cobalt-Komplexen.^[41] Dieses Vorgehen sollte für die analogen, nicht literaturbekannten Verbindungen auf Basis von Guanidinat-Liganden adaptiert werden und zu Komplexen mit besseren Verdampfungseigenschaften führen, als für Verbindungen mit symmetrischen Liganden bereits untersucht wurde.

Die Synthese erfolgte analog zu den Komplexen mit symmetrischen Liganden (**36** und **37**) über die Umsetzung eines Carbodiimids mit Lithiumdimethylamid zur entsprechenden Lithium-Verbindung und anschließender Salzeliminierungsreaktion mit CoCl_2 . Eine optimale Vergleichbarkeit von Komplexen mit symmetrischen und asymmetrischen Ligand ist gegeben, wenn die Komplexe das gleiche molekulare Gewicht aufweisen. Nur so kann ein Zusammenhang zwischen den Kenngrößen und den strukturellen Unterschieden der Verbindungen ermittelt werden. Die Komplexe ausgehend von der kommerziell erhältlichen Verbindung *N*-*tert*-Butyl-*N'*-ethylcarbodiimid versprochen in diesem Zusammenhang eine optimale Vergleichbarkeit der entsprechenden Cobalt-Komplexe, da sie zu *N,N'*-Di-*iso*-propylcarbodiimid ein Konstitutionsisomer bildet. Schema 1.24 zeigt die durchgeführte Synthese, welche zu dem dinuklearen Komplex $[\text{Co}_2(\text{tedmg})_4]$ (**39**) führte. Hervorgehoben ist der achtgliedrige Zyklus, welcher durch eine Art Dimerisierung gebildet wird. Nach Aufarbeitung wurde die Verbindung als grüner Feststoff erhalten, welcher mittels Sublimation im Hochvakuum ($1 \cdot 10^{-7}$ mbar/ 75°C) weiter aufgereinigt wurde. Die Charakterisierung von Verbindung **39** erfolgte mittels EI(+)-Massenspektrometrie, IR-Spektroskopie, Elementaranalyse, Einkristallstrukturanalyse, sowie TGA/SDTA.



Schema 1.24: Darstellung des dinuklearen Komplexes $[\text{Co}_2(\text{tedmg})_4]$ (**39**) mit hervorgehobenen achtgliedrigen Zyklus.

Wie bereits erwähnt, konnte der Komplex $[\text{Co}_2(\text{tedmg})_4]$ (**39**) im Hochvakuum sublimiert werden. Dabei schied sich der vorerst grüne Rückstand als blauer Feststoff am Kühlfinger der Sublimationsapparatur ab, welcher nach einigen Stunden einem Farbwechsel zu grün unterlag. Dies legt nahe, dass sich die Verbindung im Festkörper in Form eines dinuklearen Komplexes im thermodynamisch begünstigten Zustand befindet und als mononukleare Verbindung in der Gasphase vorliegt. Nach Abscheidung aus der Gasphase gehen die mononuklearen Einheiten dann wieder in die stabileren dinuklearen Einheiten über. Dies konnte auch durch Untersuchungen mittels EI-Massenspektrometrie bekräftigt werden, da nicht der Molekionenpeak der dinuklearen Spezies detektiert wurde, sondern der mononukleare Komplex mit $m/z = 399.2639$, welcher mit

dem berechneten Wert von $m/z = 399.2646$ übereinstimmt. Einschränkend sei jedoch angemerkt, dass dies auch eine Folge der Ionisierung sein kann und nicht zwingend daran liegen muss, dass die Verbindung mononuklear im Hochvakuum des Massenspektrometers vorlag.

Von $[\text{Co}_2(\text{tedmg})_4]$ (**39**) konnten für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle durch Eindampfen des nach der Aufarbeitung erhaltenen *n*-Hexan-Extrakts im Feinvakuum erhalten werden. Die Verbindung kristallisierte in Form grüner Nadeln im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem halben Komplexmolekül in der asymmetrischen Einheit, welches durch eine kristallographische Punktspiegelung vervollständigt wird. Abbildung 1.25 zeigt die erhaltene Molekülstruktur sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

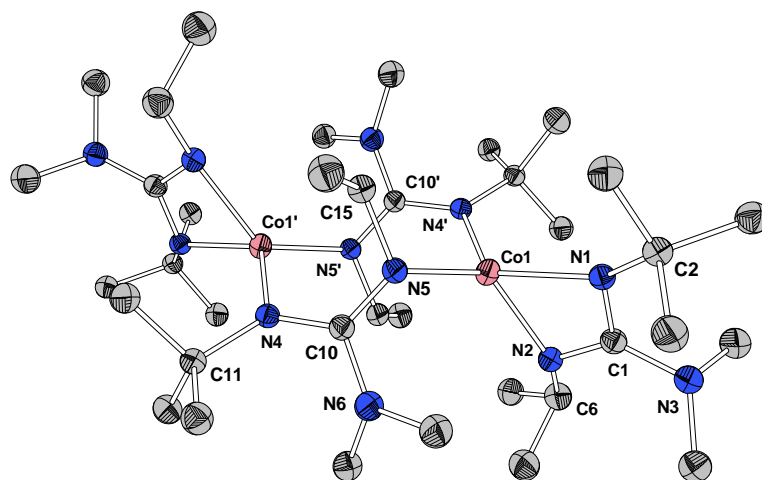


Abbildung 1.25: Molekülstruktur von $[\text{Co}_2(\text{tedmg})_4]$ (**39**) im Festkörper. Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / °: Co1-N1: 2.065(16), Co1-N2: 2.04(2), Co1-N5: 1.982(11), C1-N1: 1.32(2), C1-N2: 1.3100(17), C1-N3: 1.41(2), N1-C2: 1.499(15), N2-C6: 1.471(2), N5-C15: 1.487(18), N5-C10: 1.321(14), N6-C10: 1.385(18), N5-C10: 1.367(14), N4-C11: 1.502(13), N1-Co1-N2: 63.8(4), N1-Co1-N5: 118.7(7), N2-Co1-N5: 128.1(9), N1-C1-N2: 111.2(9), Co1-N5-C10: 122.1(9), N5-C10-N4: 125.5(9), C10-N5-C15: 114.7(8), N5-C10-N6: 115.6(8).

Das zentrale Strukturmotiv bildet ein achtgliedriger Zyklus, welcher die Atome Co1-N5-C10-N4-Co1'-N5'-C10'-N4' einschließt und sich in einer Art Sesselkonformation anordnet. Die Anordnung der Liganden erfolgt derart, dass zwei Cobaltatome je einen chelatisierenden und einen verbrückenden Liganden aufweisen. Die Cobaltatome werden dabei verzerrt tetraedrisch von je vier Stickstoffatomen koordiniert. Aufgrund der in etwa gleichen Bindungslänge zwischen C1-N2 (~ 1.31 Å) und C1-N1 (~ 1.32 Å) lässt sich eine Delokalisation der Elektronendichte über diese Einheit beschreiben. Der Bisswinkel der koordinierenden Stickstoffatome ist mit etwa 63.8° äußerst spitz, liegt jedoch im Bereich vergleichbarer Strukturen.^[38,41,47] Die Substituenten des Guanidinat-Grundgerüsts zeigen im Fall der verbrückenden Liganden aufgrund einer sterisch möglichst günstigen Anordnung vom Zyklus weg und stehen im Falle der *tert*-Butyl- und Ethyl-Gruppen nahezu senkrecht auf dem Ring. Entgegen der nicht verbrückenden Liganden lässt sich für diese Liganden eine Kohlenstoff-Stickstoff-Einfachbindung und -Doppelbindung formulieren. Die Bindung C10-N4 ist mit etwa 1.37 Å etwas länger als jene von C10-N5 mit 1.32 Å und besitzt somit einen höheren Einfachbindungscharakter. Die Bindungslängen der organischen Reste weichen unabhängig der Bindungssituation nicht signifikant voneinander ab.

In der Literatur findet sich lediglich ein Beispiel eines dinuklearen Cobalt-Komplexes mit zwei derart verbrückenden Liganden. Dieses Beispiel entstammt ebenfalls der Veröffentlichung von GORDON und Mitarbeitern, welche einleitend bereits als Grundlage dieses Kapitels definiert wurde.^[41] Über eine der Synthese von $[\text{Co}_2(\text{tedmg})_4]$ (**39**) analogen Reaktionsführung gelang es den Autoren unter Verwendung von *N*-*tert*-Butyl-*N'*-ethylcarbodiimid und Methyllithium einen entsprechenden Acetamidinat-Liganden als Lithium-Verbindung zu erzeugen und *in situ* mit CoCl_2 zum Cobalt(II)-bis(*N*-*tert*-butyl-*N'*-ethylacetamidinat) $[\text{Co}(\text{teama})_2]_2$ umzusetzen.²² Die Verbindung wurde analog zu **39** auch als dinuklearer Komplex erhalten und steht dem ebenfalls beschriebenen Komplex Cobalt(II)-bis(*N,N'*-di-*tert*-butylacetamidinat) gegenüber, welcher symmetrisch substituierte Liganden besitzt und mononuklear im Festkörper vorliegt. Die Molekülstrukturen sind zur besseren Vergleichbarkeit in Abbildung 1.26 mit Hervorhebung des gebildeten achtgliedrigen Zyklus und der Koordination um die Zentralatome gezeigt.

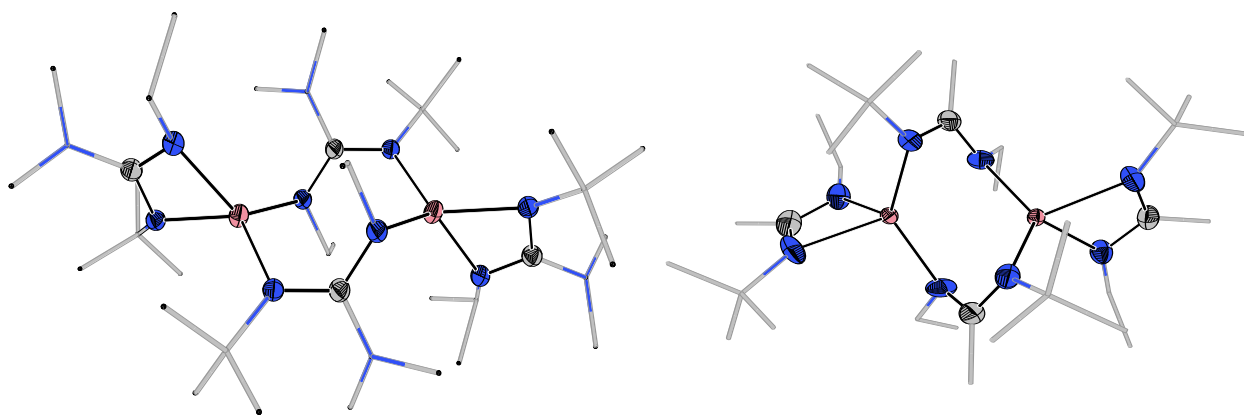


Abbildung 1.26: Molekülstrukturen von $[\text{Co}_2(\text{tedmg})_4]$ (**39**, links) und $[\text{Co}_2(\text{teama})_4]$ (rechts) in der teilweisen Stab-Darstellung mit Hervorhebung der achtgliedrigen Zyklen und der Koordination um die Zentralatome in ellipsoider Darstellung. Wasserstoffatome wurden nicht abgebildet. Die gezeigten Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% abgebildet.

Im Vergleich zu $[\text{Co}_2(\text{tedmg})_4]$ (**39**) weist der achtgliedrige Zyklus von $[\text{Co}_2(\text{teama})_4]$ keine sesselartige Konfiguration auf, sondern kommt einer Wannen-Konfiguration am nächsten. Die Ausbildung dieser unterschiedlichen Anordnungen kann aufgrund der ansonsten strukturellen Ähnlichkeiten nur durch die zusätzlichen NMe_2 -Gruppen der Guanidinat-Einheit von **39** begründet werden. Aufgrund ihres höheren sterischen Anspruchs im Vergleich zu den Methyl-Gruppen von $[\text{Co}_2(\text{teama})_4]$ bewirken diese, dass sich die Atome innerhalb des Zyklus weiter voneinander entfernen. Dies wird besonders beim Vergleich des Cobalt-Cobalt-Abstands beider Komplexe deutlich. Dieser ist in $[\text{Co}_2(\text{tedmg})_4]$ (**39**) mit etwa 4.37 Å deutlich länger, als in $[\text{Co}(\text{teama})_2]_2$ mit 3.05 Å, wobei in keinem der beiden Fälle von einer Cobalt-Cobalt-Bindung gesprochen werden kann. Diese liegen meist in einem Bereich von rund 2.5 Å und hätten durch die Spin-Paarung einen diamagnetischer Charakter der jeweiligen Verbindung zur Folge.^[102] Der Bisswinkel der Stickstoffatome der nicht verbrückenden Liganden mit dem Cobaltatom ist für den Amidinat-Komplex mit etwa 63.7° nahezu identisch mit dem des Guanidinat-Komplexes. Für $[\text{Co}(\text{teama})_2]_2$ wird zudem innerhalb der dieser Liganden eine kürzere und eine längere Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung beobachtet. Dies deutet daraufhin hin, dass die

²² Die Autoren verwenden diese Abkürzung nicht, sie wurde in Anlehnung an analoge Abkürzungen in dieser Arbeit gewählt.

Delokalisation von Elektronendichte über ein Acetamidinat weniger ausgeprägt ist, als über die CN_3 -Einheit eines Guanidinats, für welches nahezu gleiche Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungslängen gefunden wurden.

Der Komplex $[\text{Co}_2(\text{tedmg})_4]$ (**39**) wurde mittels TGA und SDTA auf seine thermischen Eigenschaften untersucht. Die erhaltenen Messkurven sind in Abbildung 1.27 gezeigt, die daraus erhaltenen Kenngrößen sind in Tabelle 1.6 aufgeführt.

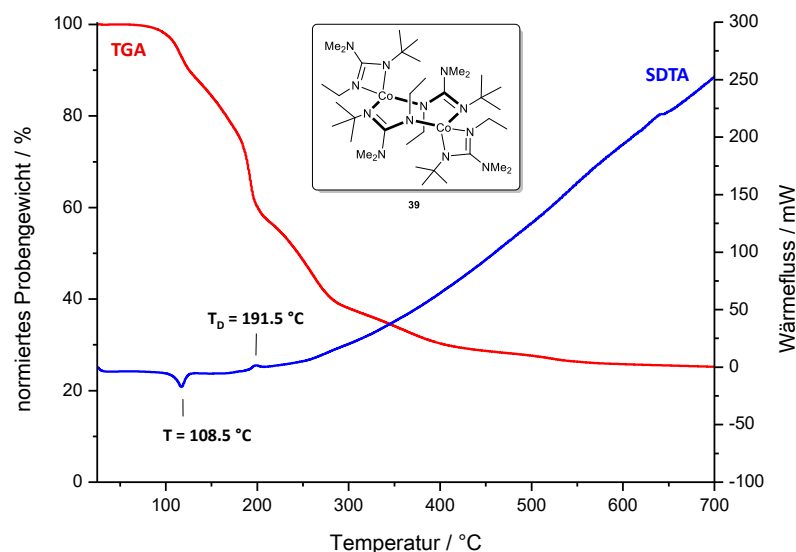


Abbildung 1.27: TGA- (rot) und SDTA-Kurve (blau) von $[\text{Co}_2(\text{tedmg})_4]$ (**39**) ($25\text{ °C} \rightarrow 700\text{ °C}$, 10 K/min , N_2 : 30 mL/min).

Tabelle 1.6: Kenngrößen aus TGA und SDTA für $[\text{Co}_2(\text{tedmg})_4]$ (**39**, $\omega(\text{Co}) = 14.8\%$).

3%-Abbau / °C	104.9
T_{MA} (1. Prozess) / °C	113.7
T_{MA} (2. Prozess) / °C	192.0
T_{MA} (3. Prozess) / °C	261.4
T_{MA} (4. Prozess) / °C	366.5
Gesamtmasseabbau / %	74.7
$T(\text{Onset})$ / °C	108.5
$T_D(\text{Onset})$ / °C	191.5

$25\text{ °C} \rightarrow 700\text{ °C}$, 10 K/min , N_2 : 30 mL/min .

Der Verlauf der TGA-Kurve lässt sich als mehrstufiger Abbau ohne Plateaus einzelner Stufen aber mit ineinander übergehenden Zersetzungsprozessen beschreiben. Für jeden dieser Prozesse war es möglich, über die erste Ableitung der TGA-Kurven anhand der erhaltenen Minima Werte für die maximale Abbaugeschwindigkeit der insgesamt vier Zersetzungsprozesse zu bestimmen (Tabelle 1.6). Über die SDTA-Kurve konnte für **39** kein Schmelzpunkt ermittelt werden, was sich mit den Beobachtungen der optischen Schmelzpunktbestimmung deckt. Im Gegensatz dazu bestimmten GORDON und Mitarbeiter für den analogen Acetamidinat-Komplex $[\text{Co}(\text{teama})_2]_2$ einen Schmelzpunkt bei 37 °C , was sich nur über die unterschiedlichen Stabilitäten im Festkörper beider Verbindungen erklären lässt.^[41] Das endotherme Signal bei $T(\text{Onset}) = 108.5\text{ °C}$ kann keinem Schmelzpunkt entsprechen, da dieser bereits über dem 3%-Abbau bei $T = 104.0\text{ °C}$ liegt. Hierbei handelt es sich möglicherweise um einen endothermen Umlagerungsprozess. Ein endothermer Prozess ist auch für den

Übergang der stabileren dinuklearen Spezies in die mononukleare plausibel. Im Weiteren konnte über die SDTA-Kurve nur ein Prozess bei $T(\text{Onset}) = 191.5\text{ °C}$ in Form eines exothermen Signals detektiert werden, welches einem der sich überlagernden Zersetzungsprozesse entspricht. Für die beiden anderen Minima der ersten Ableitung der TGA-Kurve konnten keine zugehörigen Signale in der SDTA-Kurve beobachtet werden.

Der prozentuale Gesamtmasseabbau ist zu wenig, um der Masse an nur elementarem Cobalt zu entsprechen, was nicht zuletzt wegen des hohen Kohlenstoffanteils der Verbindung zudem auch nicht realistisch erscheint. Untersuchungen des Rückstands mittels RPD brachten aufgrund fehlender mikrokristalliner Phasen keine zusätzlichen Erkenntnisse zur Identifizierung etwaiger Zersetzungsprodukte.

Entgegen der anfänglichen Motivation zur Darstellung von niedrigschmelzenden Cobalt-Komplexen mit asymmetrischen Liganden, zeigte der Komplex $[\text{Co}_2(\text{tedmg})_4]$ (**39**) keine besseren thermischen Eigenschaften als seine symmetrischen Analoga. Die Bildung eines dinuklearen Komplexes im Festkörper, welcher nur sehr schwer als mononukleare Verbindung in die Gasphase übergeht, macht diese Verbindung zwar wissenschaftlich interessant, jedoch nicht anwendbar als industrielle Alternative zu etablierten Präkursoren für die Abscheidung dünner Cobaltschichten. Im Hinblick auf die Strukturchemie konnte dieses Kapitel die grundlegenden Arbeiten von GORDON und Mitarbeiter erweitern. Die genannten Autoren konnten zeigen, dass *N*-Organo-Acetamidinat-Liganden mit symmetrischen Resten und entsprechendem sterischen Anspruch zu mononuklearen Cobalt-Komplexen führen, wohingegen asymmetrisch substituierte Liganden zum Erhalt dinuklearer Komplexe führen. Erstere zeigen aufgrund eines niedrigen Schmelzpunkts und einer guten Verdampfbarkeit gute Voraussetzungen für eine Anwendung in ALD- oder CVD-Prozessen. Analog dazu konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass die beschriebene Strukturchemie auf *N*-Organo-Guanidinat-Liganden übertragbar ist. Mit $[\text{Co}(\text{bidmg})_2]$ (**37**) wurde ein Guanidinat-Komplex mit symmetrischen Liganden erhalten, welcher mononuklear vorliegt und die gute thermische Eigenschaften im Hinblick auf eine industrielle Anwendbarkeit ausweist. Dem entgegen wurde der Komplex $[\text{Co}_2(\text{tedmg})_4]$ (**39**) erhalten, welcher asymmetrisch substituierte Liganden besitzt, als dinukleare Verbindung im Festkörper vorliegt und aufgrund seiner thermischen Eigenschaften keine Voraussetzungen für eine potentielle Anwendbarkeit erfüllt.

1.3.2.3 Vergleich von Cobalt-Komplexen hydrazinbasierter Amidinat- und Guanidinat-Liganden mit Cobalt-Komplexen klassischer *N*-Organo-Amidinat- und Guanidinat-Liganden

Im folgenden Kapitel erfolgt ein Vergleich aller in dieser Arbeit beschriebenen Cobalt-Komplexe in Bezug auf deren thermische Eigenschaften. Die Ausnahme bildet lediglich der im Festkörper dinuklear vorliegende Komplex $[\text{Co}_2(\text{tedmg})_4]$ (**39**), welcher weder ausreichend flüchtig war, noch einen geeigneten Zersetzungsverlauf aufwies und somit aufgrund der fehlenden Relevanz für eine potentielle Anwendung in ALD- oder CVD-Prozessen nicht diskutiert wird. Abbildung 1.28 zeigt eine Übersicht der Verbindungen, wobei die Klassifizierung der besseren Nachvollziehbarkeit der folgenden Diskussionen dienen soll. Der signifikante Unterschied der Verbindungsklassen liegt in der Substitution der Stickstoffatome im Ligandenrückgrat. Zudem liegt den hydrazinbasierten Liganden mindestens eine labile Stickstoff-Stickstoff-Einfachbindung zugrunde, wohingegen klassische Ligandensysteme über eine stabilere Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung verfügen. Folglich sollte bei ersteren eine Zersetzung der Verbindungen bevorzugt stattfinden, was sich in thermischen Analysen beispielsweise anhand eines niedrigeren Zersetzungspunkts bestätigen lässt.

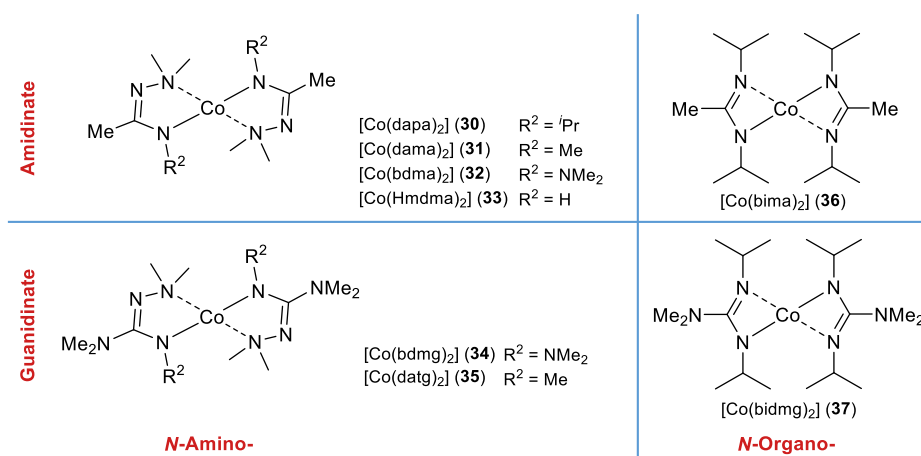


Abbildung 1.28: Klassifizierung der in dieser Arbeit beschriebenen Cobalt-Komplexe (R^2 wird der Einheitlichkeit mit anderen Kapiteln halber nicht mit R^1 benannt).

Abbildung 1.29 zeigt die TGA-Kurven der thermisch untersuchten Cobalt-Komplexe mit Amidinat-Liganden (**30–33** und **36**). Alle Komplexe zeigen einen einstufigen Abbau mit einem Gesamtmasseabbau in Bereichen von 80–98%, was auf auf Sublimationen oder simultan verlaufende Verdampfungs- und Zersetzungsprozesse schließen lässt. Dabei wird ersichtlich, dass der literaturbekannte, klassische Komplex $[\text{Co}(\text{bima})_2]$ (**36**) bei niedrigeren Temperaturen zerfällt, als die Komplexe mit *N*-Amino-Amidinat-Liganden. Anahnd des SDTA-Kurvenverlaufs kann für **36** ein Verdampfungsprozess, welcher sich mit der Zersetzung letztlich überlagert, nicht ausgeschlossen werden. Dieser würde den Onset-Wert für die Zersetzung unter Erhalt eines niedrigeren Werts beeinflussen, was zu einer schlechten Vergleichbarkeit der Verbindungen führt. Bei den Komplexen mit hydrazinbasierten Liganden zeigt $[\text{Co}(\text{dama})_2]$ (**31**) zwar die besten Eigenschaften in Bezug auf eine Zersetzung bei möglichst niedrigen Temperaturen, jedoch unterliegt **31** mehreren Abbauprozessen über einen großen Temperaturbereich. $[\text{Co}(\text{bima})_2]$ (**36**) weist hingegen nur einen definierten Abbauprozess auf, was auf die hydrazinbasierten Komplexe $[\text{Co}(\text{bdma})_2]$ (**32**), $[\text{Co}(\text{dapa})_2]$ (**30**) und $[\text{Co}(\text{Hmdma})_2]$ (**33**) ebenfalls zutrifft.

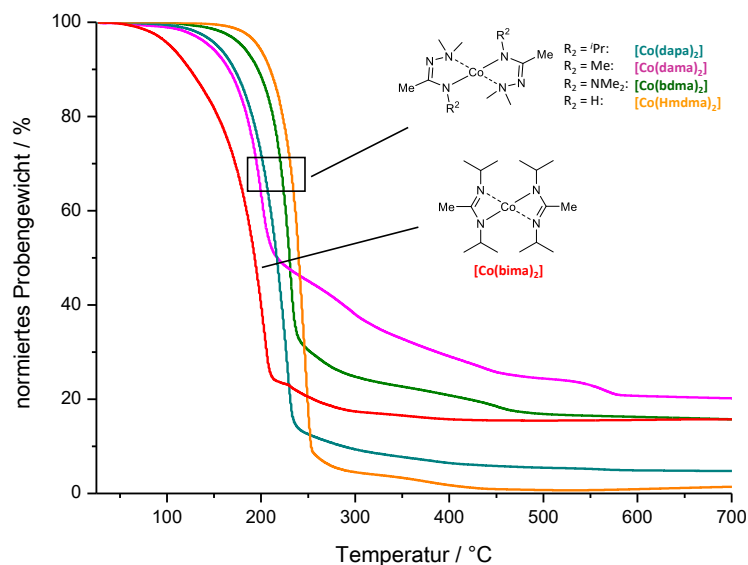


Abbildung 1.29: TGA-Kurven aller in dieser Arbeit thermisch untersuchten Cobalt-Komplexe mit Amidinat-Liganden (25 °C → 700 °C, 10 K/min, N₂: 30 mL/min). Komplexe mit hydrazinbasierten Liganden: [Co(dapa)₂] (**30**, cyanblau), [Co(dama)₂] (**31**, magenta), [Co(bdma)₂] (**32**, olivegrün), [Co(Hmdma)₂] (**33**, orange). Komplex mit klassischem Amidinat-Liganden: [Co(bima)₂] (**36**, rot).

Eine besonders gute Vergleichbarkeit zwischen den Komplexen mit verschiedenen Ligandklassen ist durch den hydrazinbasierten Komplex [Co(dapa)₂] (**30**) gegeben, da dieser eine hohe strukturelle Verwandtschaft mit dem literaturbekannten [Co(bima)₂] (**36**) aufweist. Beide Komplexe unterscheiden sich durch die Substitution einer *iso*-Propyl-Gruppe mit einer NMe₂-Einheit. Darüber hinaus besitzen die *iso*-Propyl-Gruppen (M = 43.09 g/mol) und die NMe₂-Gruppe (M = 44.08 g/mol) nahezu dasselbe Molekulargewicht, wodurch sich die beiden Komplexe im Gesamten nur um 1.98 g/mol unterscheiden. Ein direkter Vergleich der beiden Ligandensysteme in den entsprechenden Cobalt-Komplexen auf die thermischen Eigenschaften der Verbindungen ist gegeben und wird in Abbildung 1.30 veranschaulicht.

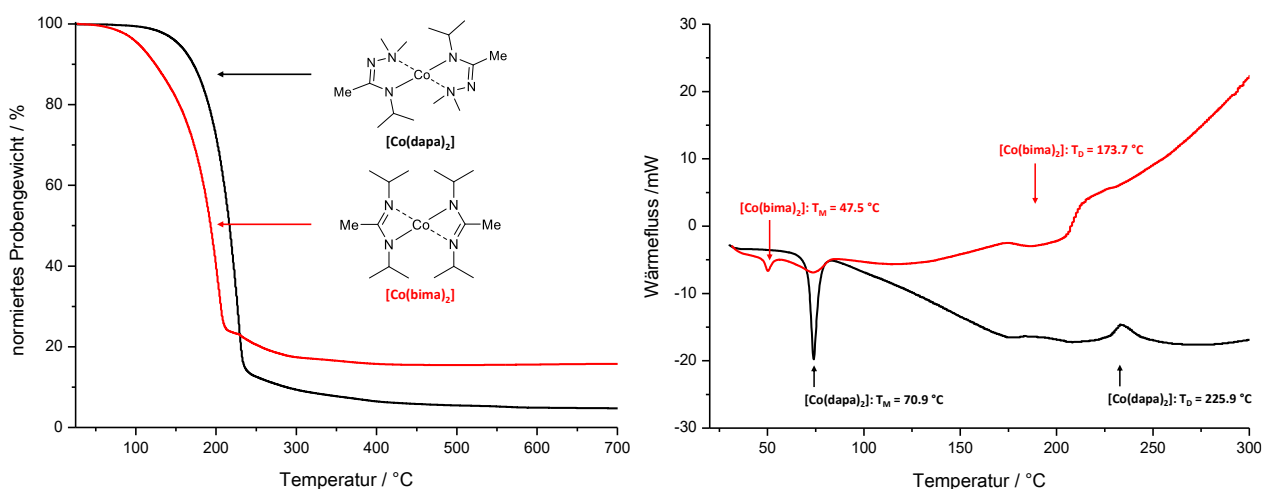


Abbildung 1.30: Vergleich der thermischen Eigenschaften von [Co(dapa)₂] (**30**, schwarz) und [Co(bima)₂] (**36**, rot) mittels TGA (links, 25 °C → 700 °C, 10 K/min) und SDTA (rechts, 25 °C → 300 °C, 10 K/min).

Bei der Betrachtung der TGA-Kurven wird deutlich, dass $[\text{Co}(\text{bima})_2]$ (**36**) mit einem 3%-Abbau von 91.1 °C und einer maximalen Abbaugeschwindigkeit bei 203.4 °C deutlich früher zerfällt als $[\text{Co}(\text{dapa})_2]$ (**30**) mit einem 3%-Abbau bei 140.8 °C und einer maximalen Abbaugeschwindigkeit bei 227.7 °C. Auch in Bezug auf den Schmelzpunkt mit $T_M = 47.5$ °C weist $[\text{Co}(\text{bima})_2]$ (**36**) bessere Eigenschaften auf, da **30** erst bei 70.9 °C schmilzt. Ein nicht unbedeutender Aspekt, der dennoch für eine bessere Anwendbarkeit von $[\text{Co}(\text{dapa})_2]$ (**30**) spräche, ist die Tatsache, dass dieser Komplex nach Übergang in die flüssige Phase einem deutlichen Verdampfungsprozess unterlegen ist, welcher in Form eines endotherm absinkenden Kurvenverlaufs vor der Zersetzung deutlich wird. Für diese These spricht auch der sehr viel höhere Gesamtmasseabbau von knapp 96%, welcher nur über einen Verdampfungs- und/oder Sublimationsprozess erklärt werden kann.²³ Dies zeigt, dass die grundlegende Idee durch die Einführung einer Hydrazin-Einheit eine frühere Zersetzung der entsprechenden Komplexe zu realisieren in diesem Fall nicht nachgewiesen werden konnte. Der direkte Vergleich der Komplexe $[\text{Co}(\text{bima})_2]$ (**36**) und $[\text{Co}(\text{dapa})_2]$ (**30**) zeigt, dass die *N*-Amino-Amidinat-Verbindung **30** stabiler ist, einen höheren Schmelzpunkt besitzt und bei Normaldruck mit einer deutlich geringeren Zersetzungsrate verdampfbar ist als das *N*-Organo-substituierte Amidinat **36**.

Der Vergleich von TGA und SDTA flüchtiger Cobalt-Komplexe, welche eine Guanidinat-Grundstruktur in ihren Ligandenrückgraten aufweisen ist in Abbildung 1.31 gezeigt. Bei den betrachteten Komplexen handelt sich um die hydrazinbasierten Systeme $[\text{Co}(\text{bdmg})_2]$ (**34**) und $[\text{Co}(\text{datg})_2]$ (**35**) sowie um den klassischen *N*-Organo-substituierten Komplex $[\text{Co}(\text{bidmg})_2]$ (**37**). Insbesondere die Betrachtung von **34** und **37** sollte aufschlussreiche Erkenntnisse liefern, da eine hohe strukturelle Verwandtschaft zwischen den Ligandenklassen vorliegt. $[\text{Co}(\text{bdmg})_2]$ (**34**) besitzt in diesem Kontext drei NMe_2 -Gruppe, von welchen zwei eine erwartungsgemäß labile Stickstoff-Stickstoff-Einfachbindung mit der CN_3 -Einheit des Liganden bilden. Dem gegenüber stehen im Fall von $[\text{Co}(\text{bidmg})_2]$ (**37**) zwei *iso*-Propyl-Gruppen als Substituenten an den Stickstoffatomen. Wie bereits für die Amidinat-Komplexe diskutiert, weisen die NMe_2 - und die *iso*-Propyl-Gruppe nahezu das gleiche Molekulargewicht auf, wodurch sich die beiden Komplexe nur um 3.96 g/mol voneinander unterscheiden. Folglich ist ein optimaler Vergleich des Einflusses auf die thermischen Eigenschaften von Komplexen mit labilen Stickstoff-Stickstoff-Einfachbindungen gegenüber stabileren Stickstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen im Ligandenrückgrat möglich.

Wie bereits in Kapitel 1.3.2.1 beschrieben zeigen alle TGA-Kurven einen einstufigen Abbau mit ähnlichen Gesamtmasseverlusten im Bereich von 79–83%. Im Vergleich zu den Komplexen mit Amidinat-Liganden weisen die Guanidinat-Komplexe mehrere sich überlagernde Abbauprozesse innerhalb ihrer einen Abbaustufe auf. Dies wird zum einen über die jeweilige erste Ableitung der Kurven ermittelt, zum anderen aber auch an den Kurvenverläufen erkannt. So zeigen die Verbindungen nach einem anfänglichen steilen Abfall der Kurve weitere Abbauprozesse, welche sich über einen sehr weiten Temperaturbereich von mehreren hundert Grad erstrecken. Dieser Befund weist bereits auf einen möglichen Vorteil ausgewählter Amidinat-Komplexe mit klar definierten einstufigen Abbau- und Zersetzungsprozessen hin.

²³ Ein Sublimationsprozess würde vor dem Schmelzpunkt stattfinden und konnte teilweise bei optischen Schmelzpunktuntersuchungen für diese Komplexe beobachtet werden. In den TGA- und SDTA-Kurven finden sich dafür jedoch keine Nachweise.

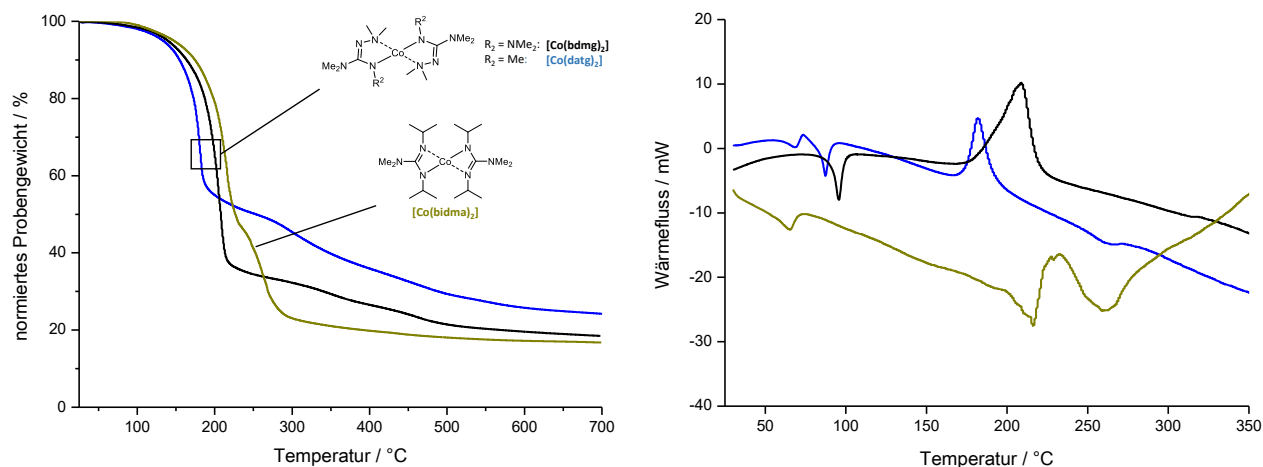
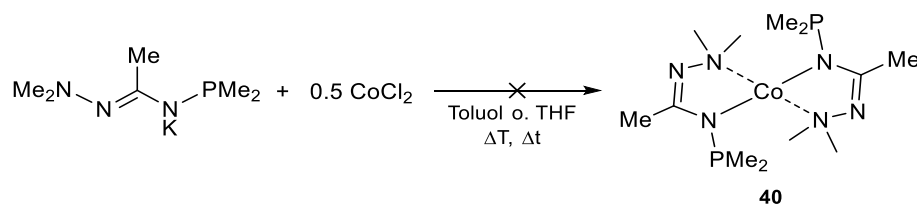


Abbildung 1.31: Thermische Untersuchungen der guanidinbasierten Komplexe $[\text{Co}(\text{bdmg})_2]$ (**34**, schwarz), $[\text{Co}(\text{datg})_2]$ (**35**, blau) und $[\text{Co}(\text{bidmg})_2]$ (**37**, grün) mittels TGA (links, $25\text{ °C} \rightarrow 700\text{ °C}$, 10 K/min) und SDTA (rechts, $25\text{ °C} \rightarrow 350\text{ °C}$, 10 K/min).

Der 3%-Abbau aller drei Verbindungen liegt in etwa demselben Temperaturbereich von rund $115\text{--}127\text{ °C}$. Alle Komplexe weisen klar definierte Schmelzpunkte auf, wobei jener des klassischen Guanidins $[\text{Co}(\text{bidmg})_2]$ (**37**) mit $T_M = 53.9\text{ °C}$ deutlich niedriger liegt, als die Schmelzpunkte der beiden hydrazinbasierten Komplexe mit $T_M = 87.3\text{ °C}$ für $[\text{Co}(\text{datg})_2]$ (**35**) und $T_M = 91.1\text{ °C}$ für $[\text{Co}(\text{bdmg})_2]$ (**34**). Bei letzteren Verbindungen kann ein Zusammenhang zwischen zunehmendem Molekulargewicht des Komplexes und steigendem Schmelzpunkt erkannt werden. Trotz dieses Trends bedarf es jedoch weiterer Beispiele, um eine solche These klar formulieren zu können. Aussagekräftig diskutierbar ist aber der Einfluss des Chelat-Rings, welcher von den Liganden zum Cobaltatom ausgebildet wird. So scheint der viergliedrige Chelat-Ring der klassischen *N*-Organo-substituierten Liganden die Zielverbindungen weniger effizient zu stabilisieren als der fünfgliedrige Chelat-Ring der *N*-Amino-substituierten Liganden. In der Folge kommt es beispielsweise zu einer Erniedrigung des Schmelzpunkts. Mit dem Hintergrund einer Anwendbarkeit als ALD- und/oder CVD-Präkursoren zeigte der klassische Komplex $[\text{Co}(\text{bidmg})_2]$ (**37**) aufgrund des niedrigeren Schmelzpunkts einen gewissen Vorteil gegenüber den beiden anderen Komplexen. Der entscheidende Nachteil dieser Verbindung ist jedoch der höhere Zersetzungspunkt, welcher mit $T_D = 207.9\text{ °C}$ deutlich höher liegt als jener für $[\text{Co}(\text{bdmg})_2]$ (**34**) mit $T_D = 187.1\text{ °C}$ oder $[\text{Co}(\text{datg})_2]$ (**35**) mit $T_D = 173.8\text{ °C}$. Letztere liegen dabei wieder in einem sehr ähnlichen Bereich, wobei ein Zusammenhang des steigenden Zersetzungspunkts mit einem steigenden Molekulargewicht formulierbar ist. An dieser Stelle kann entgegen dem für die Amidinat-Komplexe nachgewiesenen Verhalten für die hier diskutierten Verbindungen ein *Proof of Concept* erkannt werden. Die hydrazinbasierten Komplexe mit ihren beiden labilen *N*-Amino-Substituenten zerfallen deutlich früher, als ein *N*-Organo-substituiertes Analogon.

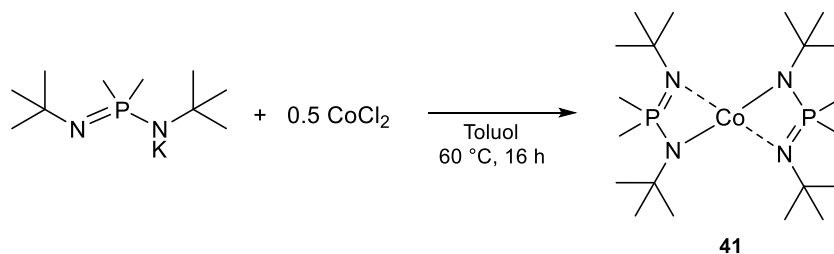
1.3.2.4 Beschreibung flüchtiger Cobalt-Komplexe mit phosphorhaltigen Liganden

In einem Teilprojekt dieser Arbeit galt es phosphorhaltige Liganden zu entwickeln und deren Cobalt-Komplexe auf ihre thermischen Eigenschaften zu untersuchen. Wie in Kapitel 1.3.1.2 beschrieben, konnte der Ligand Hdmdpa (**7**) sowie dessen Kalium-Verbindung K(dmdpa) (**12**) erhalten werden, welches für eine Reaktion mit CoCl_2 unter Salzeliminierung eingesetzt wurde. Die Komplexierung wurde sowohl in Toluol, als auch in THF als Lösungsmittel durchgeführt und über mehrere Tage unter Rückflussbedingungen gerührt (Schema 1.25). Jedoch war es nicht möglich eine in *n*-Hexan lösliche Verbindung aus dem eingetrockneten Reaktionsgemisch zu extrahieren. Auch eine Isolierung durch Sublimation aus dem Rückstand war nicht erfolgreich, sodass die Darstellung eines Cobalt-Komplexes auf Basis dieses phosphorhaltigen Liganden nicht weiter verfolgt wurde.



Schema 1.25: Nicht erfolgreiche Darstellung von $[\text{Co}(\text{dmdpa})_2]$ (**40**).

Neben dem Liganden Hdmdpa (**7**) wurde ein weiterer Ligand untersucht, welcher über keine Stickstoff-Stickstoff-Einfachbindungen verfügt und anstelle eines exozyklischen dreiwertigen Phosphoratoms ein endozyklisches fünfwertiges Phosphoratom besitzt. Dabei handelte es sich um die literaturbekannte Verbindung (*tert*-Butylamino)(*tert*-butylimino)dimethylphosphoran (Hbbmp, **25**).^[98] Die Synthese wurde bereits in Kapitel 1.3.1.4 beschrieben, sodass an dieser Stelle nur auf die erfolgreiche Salzeliminierungsreaktion von K(bbmp) (**26**) mit CoCl_2 eingegangen werden soll, welche zum gewünschten Komplex $[\text{Co}(\text{bbmp})_2]$ (**41**) führte (Schema 1.26). Die Darstellung erfolgte unter Vorlage beider Feststoffe in Toluol und anschließendem Rühren des Gemischs für 16 Stunden bei 60 °C. Der Komplex konnte nach Aufarbeitung aus dem eingetrockneten *n*-Hexan-Extrakt mittels Sublimation im Feinvakuum bei 60 °C mit einer Ausbeute von 57% als lila Feststoff isoliert werden. Die Charakterisierung erfolgte mittels EI(+)-Massenspektrometrie, Elementaranalyse, IR-Spektroskopie sowie mittels TGA/SDTA.



Schema 1.26: Darstellung von $[\text{Co}(\text{bbmp})_2]$ (**41**).

Die Ergebnisse der thermischen Untersuchungen von $[\text{Co}(\text{bbmp})_2]$ (**41**) sind in Abbildung 1.32 gezeigt, die dazugehörigen Kenngrößen sind in Tabelle 1.7 zusammengefasst.

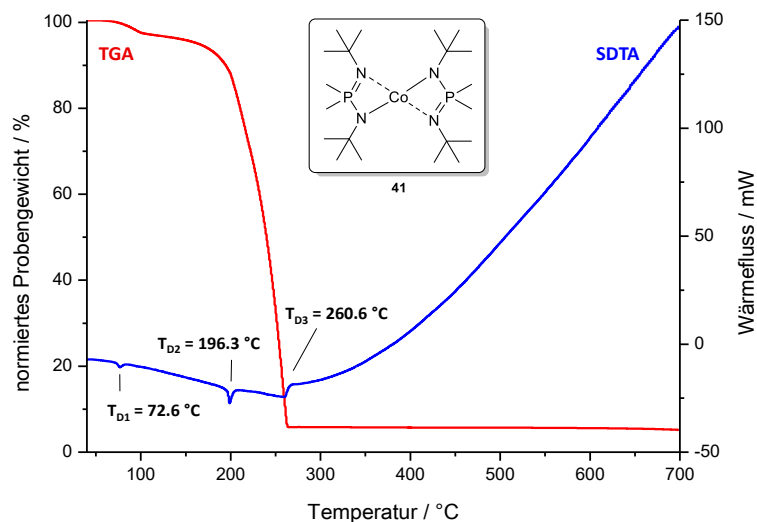


Abbildung 1.32: TGA- (rot) und SDTA-Kurve (blau) von $[\text{Co}(\text{bbmp})_2]$ (**41**) (25 °C → 700 °C, 10 K/min, N_2 : 30 mL/min).

Komplex **41** zeigte einen zweistufigen Abbauprozess, wobei in Kombination mit der SDTA-Kurve insgesamt drei Prozesse bei Temperaturen von $T_{D1}(\text{Onset}) = 72.6\text{ °C}$, $T_{D2}(\text{Onset}) = 196.3\text{ °C}$ und $T_{D3}(\text{Onset}) = 260.6\text{ °C}$ ermittelt wurden. Dabei entsprechen die ersten beiden Prozesse einem endothermen und der dritte einem exothermen Vorgang. Die erste Ableitung der TGA-Kurve bestätigte dabei, dass der zweiten Stufe zwei sich überlagernde Prozesse ($T_{D2} + T_{D3}$) zugrunde liegen. Die erste Stufe weist einen sehr geringen Masseabbau auf, welcher Restmengen an im Kristall eingelagertem Lösungsmittel zugeschrieben werden kann und folglich einem Verdampfungsprozess zuzuordnen ist. Dass es sich dabei nicht um einen Schmelzpunkt handelte, konnte mittels optischer Schmelzpunktbestimmung bestätigt werden. Wegen des endothermen Charakters des zweiten Prozesses könnte dieser einer Umlagerung oder dem Übergang einer dinuklearen in eine mononukleare Form des Komplexes zugeordnet werden. Aufgrund des hohen Gesamtmasseabbaus von etwa 95% liegt es nahe, dass ein Sublimations- oder ein zur Zersetzung simultan verlaufender Verdampfungsprozess stattfindet. Letztlich werden diese Prozesse mit endothermen Charakter dann von einer exotherm verlaufenden Zersetzung (T_{D3}) überlagert. Unter Vernachlässigung der ersten kleineren Abbaustufe weist der steile Abfall der TGA-Kurve auf ein gewisses Potential dieser Verbindung für eine Anwendbarkeit hin. Als weniger vorteilhaft ist jedoch die nicht vorhandene Verdampfbarkeit aus der flüssigen Phase der Verbindung zu benennen, die jedoch einer guten Sublimierbarkeit im Unterdruck gegenübersteht.

Tabelle 1.7: Kenngrößen aus TGA und SDTA für $[\text{Co}(\text{bbmp})_2]$ (**41**, $\omega(\text{Co}) = 12.7\%$).

3%-Abbau / °C	118.4
T_{MA} (1. Prozess) / °C	94.1
T_{MA} (2. Prozess) / °C	n. b.
T_{MA} (3. Prozess) / °C	258.7
Gesamtmasseabbau / %	95.1
$T_M(\text{Onset})$ / °C	-
$T_{D1}(\text{Onset})$ / °C	72.6
$T_{D2}(\text{Onset})$ / °C	196.3
$T_{D3}(\text{Onset})$ / °C	260.6
25 °C → 700 °C, 10 K/min, N_2 : 30 mL/min.	

1.3.3 Beschreibung flüchtiger Ruthenium-Komplexe

Im vorliegenden Kapitel werden die Ergebnisse zur Darstellung und Charakterisierung flüchtiger Komplexverbindungen von Ruthenium(II) und Ruthenium(0) vorgestellt und deren thermische Eigenschaften diskutiert. Verbindungen unterschiedlicher Ligandsysteme werden gemäß Abbildung 1.33 in jeweiligen Unterkapiteln behandelt. Wie auch im vorangegangenen Kapitel erfolgt zunächst die Diskussion von Komplexen mit hydrazinbasierten Ligandsystemen. Die untersuchten *N*-Amino-Amidinat- und -Guanidinat-Komplexe weisen dabei labile Stickstoff-Stickstoff-Einfachbindungen auf und sollten demnach vielversprechende thermische Eigenschaften in Hinblick auf eine Anwendung als alternative Präkursoren in ALD- und/oder CVD-Prozessen besitzen. Im darauffolgenden Kapitel stehen deren klassische, *N*-Organo-substituierten Analoga im Fokus der Untersuchungen, welche dabei an geeigneten Stellen stets mit den hydrazinbasierten Verbindungen verglichen werden. Im dritten Kapitel werden Ruthenium(0)-Verbindungen mit Diazadien-Liganden vorgestellt, bei welchen die beiden *N*-Substituenten *iso*-Propyl und NMe₂ insbesondere in Bezug auf die thermischen Eigenschaften des Komplexes untersucht werden. Auch der Einfluss des jeweiligen Aren-Liganden auf die Eigenschaften der Komplexe wird dabei herausgearbeitet werden.

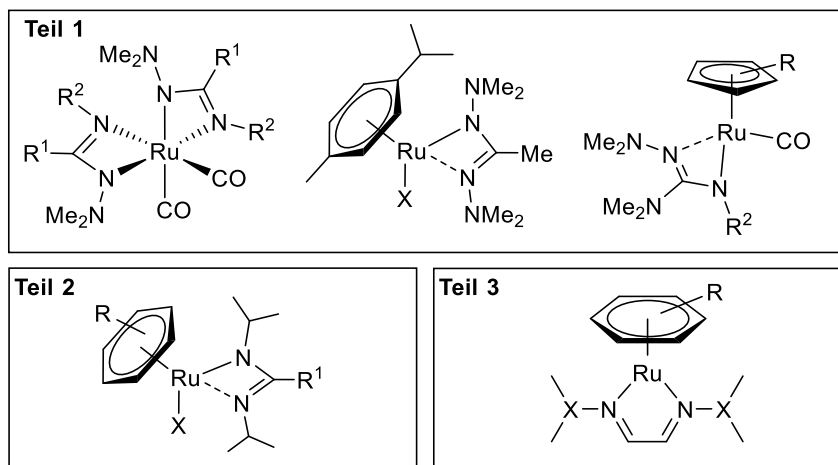
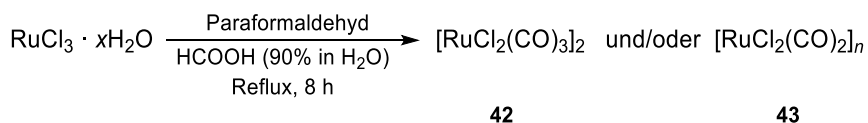


Abbildung 1.33: Übersicht der in diesem Kapitel diskutierten Teilprojekte mit den Strukturen definierter Zielverbindungen. **Teil 1:** flüchtige Ru(II)-Komplexe mit hydrazinbasierten Liganden (R¹ = H, NMe₂, R² = NMe₂, η^5 -Cp = MeCp, Cp*, X = Cl, H), **Teil 2:** flüchtige Ru(II)-Komplexe mit klassischen *N*-Organo-substituierten Ligandsystemen (R¹ = Me, NMe₂, η^6 -Aren = *para*-Cymol, X = Cl, Me, H), **Teil 3:** flüchtige Ru(0)-Komplexe mit Diazadien-Liganden (η^6 -Aren = Anisol, *para*-Cymol, Benzol, Mesitylen, X = CH, N).

1.3.3.1 Flüchtige Ruthenium(II)-Komplexe mit hydrazinbasierten Liganden

Beschreibung flüchtiger Ruthenium-Carbonyl-Komplexe

Motiviert durch die Arbeiten von LI *et al.*, denen es gelang Ruthenium(II)-Carbonyl-Komplexe mit klassischen N-Organo-substituierten Amidinat-Liganden (L) vom Typ $[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{CO})_2]$ zu erhalten und erfolgreich zur Erzeugung von Dünnschichten an elementarem Ruthenium einzusetzen, sollte deren Vorgehensweise für die Synthese bislang unbekannter hydrazinbasierter Ruthenium-Komplexe adaptiert werden.^[65,103] Die Darstellung der Verbindungen gelang den Autoren über eine Salzeliminierungsreaktion des entsprechenden Lithium-Amidinat mit $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$. Für die Synthese dieser Vorstufe wird auf eine Vorschrift von GIBSON *et al.* aus dem Jahr 1981 verwiesen.^[104] In dieser Publikation wird die Darstellung von $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ in Anlehnung an Arbeiten von CLEARE und GRIFFITH aus dem Jahr 1962 beschrieben, welche jedoch keine dimere Verbindung sondern die polymere Verbindung $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2]_n$ diskutierten. Aufgrund dieser widersprüchlichen Aussagen wurde eine Literaturrecherche durchgeführt, bei welcher das Problem zwischen einer klaren Unterscheidung von dimerer und polymerer Form deutlich wurde. So wird in verschiedenen Publikationen unterschiedlicher Forschungsgruppen zwar eine nahezu gleiche Synthesevorschrift beschrieben, aber entweder die dimere^[104–106] oder die polymere^[107–109] Form erhalten. Da es für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit essentiell war, die genaue Zusammensetzung und die Eigenschaften dieser Vorstufe zu kennen, wurde in Anlehnung an die bereits genannte Literatur die in Schema 1.27 gezeigte Darstellung der Verbindungen $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ (**42**) bzw. $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2]_n$ (**43**) durchgeführt. Dabei wurde Ruthenium(III)-Chlorid-Hydrat in wässriger Ameisensäure und Paraformaldehyd unter Rückflussbedingungen acht Stunden erhitzt. Nach etwa einer Stunde konnte eine Grünfärbung des Gemischs beobachtet werden und nach etwa vier Stunden war eine klare, gelb-orangefarbene Lösung entstanden. Durch Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum, Waschen des Rückstands mit *n*-Hexan und abschließender Trocknung im Feinvakuum wurde ein gelber Feststoff erhalten.



Schema 1.27: Darstellung von $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ (**42**) bzw. $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2]_n$ (**43**).

Zu Beginn der Arbeiten wurde vermutet, dass es sich in der erhaltenen Substanz, unabhängig der jeweiligen Literatur, um ein Gemisch aus den beiden Verbindungen **42** und **43** handelt. Um dies zu prüfen wurde zunächst versucht den dimeren und potentiell flüchtigen Komplex $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ (**42**) mittels Sublimation vom polymeren $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2]_n$ (**43**) zu trennen. Dieses Vorhaben gelang im Hochvakuum bei $4 \cdot 10^{-7}$ mbar und einer Temperatur von 120 °C und lieferte ebenfalls einen gelben Feststoff, welcher sich rein optisch nicht vom Gemisch bzw. von der polymeren Variante unterscheiden lies (Abbildung 1.34). Sowohl das bei der Reaktion erhaltene Gemisch beider Verbindungen, als auch das bei der Trennung erhaltene Sublimat wurden mittels IR-Spektroskopie untersucht. Die dabei erhaltenen Spektren sind in Abbildung 1.34 gezeigt und verdeutlichen eine Trennung von zwei Substanzen. Während das Spektrum des Gemischs mehrere, sich teilweise überlagernde Absorptionsbanden zeigt, ist das Spektrum des Sublimates deutlich schärfer und bandenärmer. Die erfolgreiche Trennung zweier Spezies über diese Methode konnte somit belegt werden.

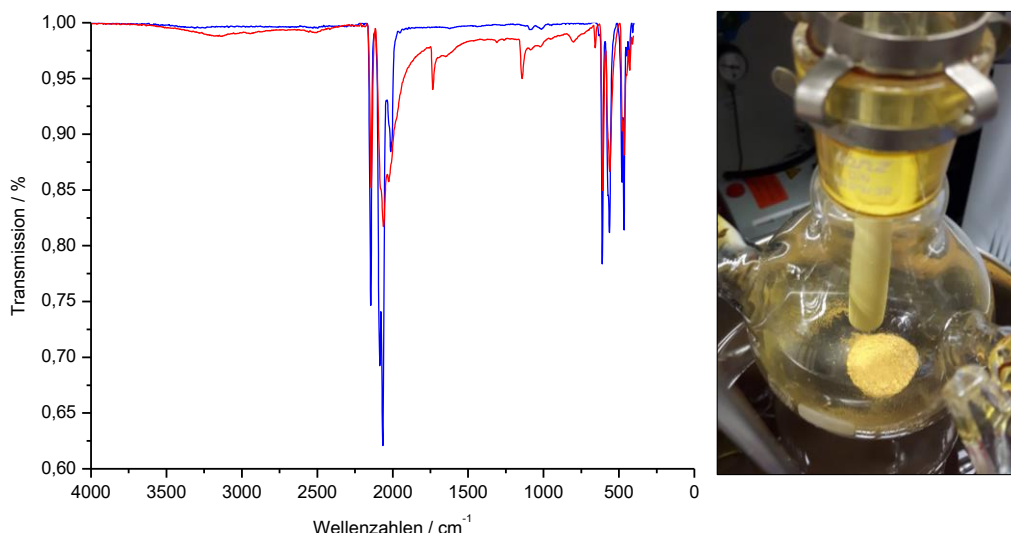


Abbildung 1.34: IR-Spektren (links) des Gemischs (rot) von $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ (**42**) und $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2]_n$ (**43**) und des erhaltenen Sublimats (blau), sowie die zur Trennung verwendete Sublimationsapparatur (rechts).

Der Sublimationsrückstand war nach der Trennung in keinen gängigen Lösungsmitteln löslich und konnte nicht mittels NMR-Spektroskopie untersucht werden. In Kombination mit der nicht vorhandenen Flüchtigkeit waren auch keine massenspektrometrischen Analysen zugänglich. Daher wurde lediglich das Sublimat untersucht. Im Vordergrund stand dabei zunächst der Strukturbeweis, um folgende Diskussionen auf einer soliden Grundlage formulieren zu können. Dabei gelang es durch Vorlage einer DCM-Lösung des Sublimates unter Eindiffundieren von *n*Hexan geeignete Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse zu erhalten. Die Analyse bestätigte die anfängliche Vermutung, dass es sich dabei um die dimere Verbindung $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ (**42**) handelt. Komplex **42** kristallisierte in Form klarer, gelber Nadeln im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Pna2_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die erhaltene Struktur, sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Abbildung 1.35 gezeigt.

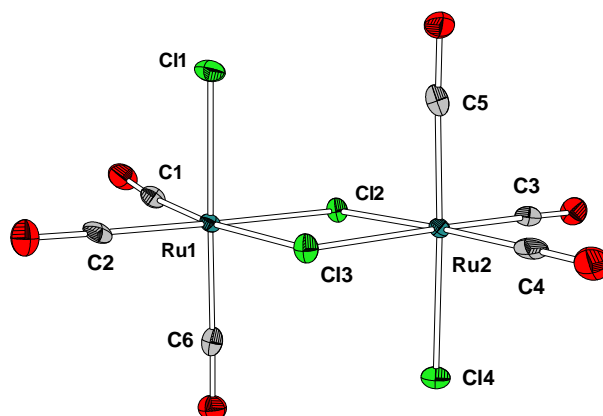


Abbildung 1.35: Molekülstruktur von $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ (**40**) im Festkörper. Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / °: Ru1–Ru2: 3.5989(8), Ru1–C1: 1.897(8), Ru1–C2: 1.923(8), Ru1–C6: 1.945(8), Ru1–Cl1: 2.386(2), Ru1–Cl2: 2.4446(19), Ru1–Cl3: 2.4297(19), Ru2–C3: 1.920(8), Ru2–C4: 1.909(8), Ru2–C5: 1.946(8), Ru2–Cl2: 2.442(2), Ru2–Cl3: 1.4268(18), Ru2–Cl4: 2.3976(19), Cl1–Ru1–C6: 179.1(2), Cl1–Ru1–Cl2: 89.33(7), Cl2–Ru1–Cl3: 84.67(7), C1–Ru1–C2: 90.6(3), Ru1–Cl2–Ru2: 94.8(6).

Die beiden Rutheniumatome Ru1 und Ru2 befinden sich in der Molekülstruktur von $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ (**42**) in einer verzerrt oktaedrischen Ligandensphäre, wobei die zwei Chlorido-Liganden Cl2 und Cl3 eine verbrückende Funktion zwischen den beiden Metallatomen haben. Der Komplex kann folglich auch als zwei kanten-verknüpfte Oktaeder beschrieben werden, bei welchem die Metallatome einen Abstand von etwa 3.60 Å zueinander aufweisen. Das ideale Polyeder wird dabei sehr gut realisiert, was beispielsweise an den Winkeln Cl1-Ru1-C6 ($\sim 179.1^\circ$), sowie an den quasi senkrechten Winkeln Cl1-Ru1-Cl2 ($\sim 89.3^\circ$) deutlich wird. Auch auf die Winkel in äquatorialer Ebene trifft dies zu, wobei die endständig koordinierenden CO-Einheiten einen nahezu rechten Winkel besser realisieren (C1-Ru1-C2: $\sim 90.6^\circ$), als die verbrückenden Chlorido-Einheiten (Cl2-Ru1-Cl3: $\sim 84.7^\circ$). Neben den verbrückenden Chlorido-Liganden befindet sich in axialer Position an den Rutheniumatomen jeweils ein weiterer Chlorido-Ligand. Dabei weisen die axial gebundenen Chlorido-Liganden Ru1-Cl1 mit etwa 2.39 Å und Ru2-Cl4 mit etwa 2.40 Å etwas kürzere Bindungen zum Metallatom auf, als die äquatorialen verbrückenden Einheiten mit etwa 2.42 Å (Ru1-Cl3, Ru2-Cl3) und 2.44 Å (Ru1-Cl2, Ru2-Cl2). Die zweiten, axialen Positionen werden von CO-Liganden besetzt, welche mit einer Bindungslänge von etwa 1.95 Å zum jeweiligen Rutheniumatom binden. Jedes Rutheniumatom wird darüber hinaus von zwei weiteren CO-Liganden in äquatorialer Position mit Bindungslängen von etwa 1.90–1.92 Å koordiniert.

Ein Abgleich der erhaltenen Strukturdaten mit der CCDC-Datenbank ergab zwei Treffer. So gelang TEULON und ROZIERE im Jahr 1981 eine Einkristallstrukturanalyse des Adduktes $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2 \cdot \text{SbCl}_3$.^[110] Diese Verbindung wurde über eine Reaktion von SbCl_5 , HCl und $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ dargestellt und charakterisiert. Die für die Teilstruktur der dinuklearen Ruthenium-Einheit bestimmten Bindungslängen und -winkel stimmen dabei sehr gut mit der eigenen Strukturanalyse von **42** überein. Der zweite Treffer des Datenbankabgleichs weist auf den Erhalt der exakt gleichen Struktur hin, jedoch existiert weder ein genauer Eintrag in der CCDC-Datenbank noch eine zur Struktur gehörige wissenschaftliche Publikation.²⁴ Den angegebenen Informationen ist jedoch zu entnehmen, dass die kristallographischen Kenngrößen der Struktur dieses Eintrags deutlich von den eigenen abweichen. Sowohl die angegebene Farbe der Kristalle (grün-gelb), als auch die Raumgruppe ($C2/\bar{c}$) stehen im Widerspruch zur eigenen Analyse von **42**. Der Vergleich der Strukturdaten von $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ (**42**) mit struktur-verwandten Komplexen wie dem $[\text{RuBr}_2(\text{CO})_3]_2$ oder $[\text{RuI}_2(\text{CO})_3]_2$ zeigte gut übereinstimmende Bindungslängen der CO-Liganden zu den Rutheniumatomen und deutlich längere Bindungslängen der entsprechenden Halogenido-Liganden, was jedoch mit dem zunehmenden Ionenradius von Brom zu Iod im Vergleich zum Chlor im Einklang steht.^{[111,112]25}

Durch die Strukturaufklärung war es im Folgenden möglich, weiterführende Analysen zu interpretieren. So wurde beispielsweise ein ^{13}C -NMR-Spektrum des Sublimates erhalten, welches in Abbildung 1.36 gezeigt ist. Detektiert wurden lediglich zwei stark tieffeldverschobene Signale bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{C}} = 182.2$ und 181.1 ppm in einem Verhältnis der Signalintensitäten von etwa 2:1. Bei diesen beiden Signalen handelt sich um die Resonanzen der CO-Liganden in $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ (**42**), welche in eben diesem Verhältnis von

²⁴ CCDC verweist auf die Autoren S. MERLINO und G. MONTAGNOLI, sowie auf das Journal *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat.* aus dem Jahr 1969. Zwar existiert dieses Journal, die gesuchte Publikation der beiden Autoren konnte jedoch nicht gefunden werden. Es wurde festgestellt, dass die in CCDC angegebene Ausgabe 76 in diesem Journal gar nicht vorhanden ist. Auch die generelle Suche nach den Autoren blieb erfolglos, sodass davon ausgegangen werden muss, dass die Struktur der CCDC Datenbank zwar gemeldet, aber nie in einer wissenschaftlichen Zeitschrift veröffentlicht wurde.

²⁵ Die aufgeführte Publikation wurde von eben jenen beiden Autoren veröffentlicht, welche vermeintlich auch über die Strukturdaten eines analogen Chlorido-Komplexes verfügten (vgl. Verweis 24).

2:1 axial und äquatorial in der oktaedrischen Koordinationssphäre um die Rutheniumatome lokalisiert sind. Im dazugehörigen ^1H -NMR-Spektrum wurden erwartungsgemäß keine Resonanzen detektiert.

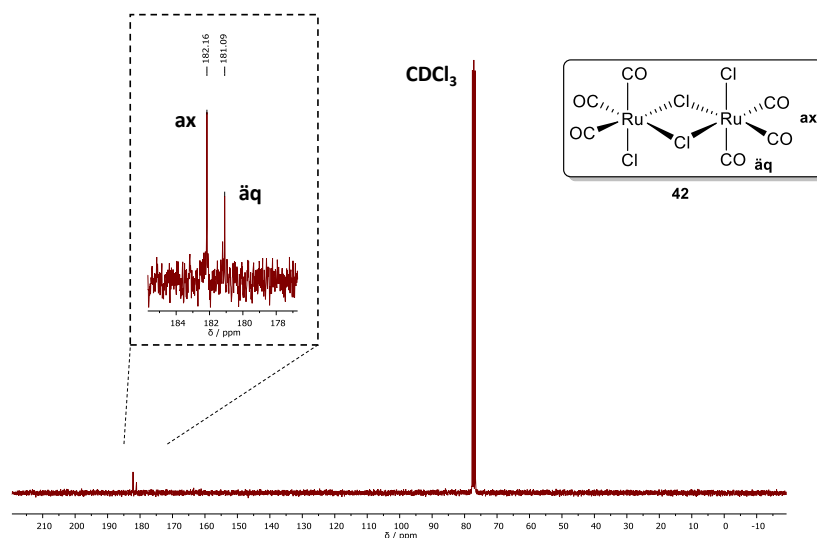


Abbildung 1.36: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ (**42**) (CD_2Cl_2 , 75.5 MHz, 300 K).

Für $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]$ (**42**) wurden $\text{EI}(+)$ -massenspektrometrische Untersuchungen durchgeführt, bei welchen u. a. der Molekionenpeak für **42** mit $m/z = 511.6531$ (ber.: $m/z = 511.6536$) detektiert wurde, aber auch eine ganze Reihe weiterer Fragmente identifizierbar war. Die Zuordnung der detektierten Peaks konnte unter Erhalt der entsprechenden Hochauflösungen erfolgen und die Ergebnisse sind in Tabelle 1.8 zusammengefasst.

Tabelle 1.8: Hochaufgelöst identifizierbare Fragmente im $\text{EI}(+)$ -Massenspektrum von $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ (**42**).

Fragment	m/z (berechnet)	m/z (gefunden)
$[\text{Ru}_2\text{Cl}_4\text{C}_3\text{O}_3]^+$	427.6689	427.6693
$[\text{Ru}_2\text{Cl}_4\text{C}_2\text{O}_2]^+$	399.6739	399.6748
$[\text{Ru}_2\text{Cl}_4\text{CO}]^+$	371.6790	371.6804
$[\text{Ru}_2\text{Cl}_4]^+$	343.6841	343.6823
$[\text{RuCl}]^+$	136.8732	136.8710
$[\text{Ru}]^+$	101.9044	101.9041

Die Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchungen weisen auf einen sehr definierten Zerfall von Verbindung **42** hin, welche zunächst über eine schrittweise Abspaltung von CO-Einheiten zu einer reinen Ruthenium-Chlorido-Spezies der Form $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4]^+$ und dann letztlich unter einer schrittweisen Abspaltung von Chlorido-Liganden zu Ruthenium $[\text{Ru}]^+$ führt. An dieser Stelle wurde das Potential dieser Verbindung zur möglichen Abscheidung von elementarem Ruthenium unter thermischer Einwirkung auf $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]$ (**42**) deutlich, weswegen entschieden wurde, auch thermische Untersuchungen mittels TGA/SDTA von **42** durchzuführen. Die erhaltenen Kurven, sowie das aus dem Rückstand nach der TGA aufgenommene Röntgenpulverdiffraktogramm sind in Abbildung 1.37 gezeigt, die zur TGA/SDTA gehörigen Kenngrößen sind in Tabelle 1.9 zusammengefasst.

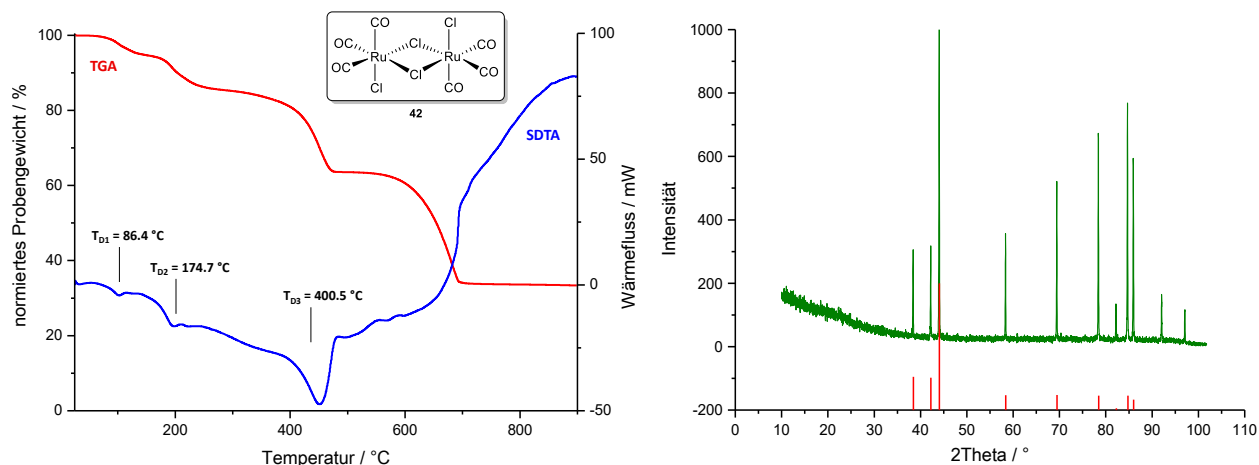


Abbildung 1.37: Links: TGA- (rot) und SDTA-Kurve (blau) von $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ (**42**) und (25 °C \rightarrow 900 °C, 10 K/min, N_2 : 30 mL/min). Rechts: RPD des Zersetzungsrückstands (grün) mit literaturbekannten Reflexlagen^[13] für elementares Ruthenium (rot, hexagonal: $P6_3/mmm$). In der Referenz wurde nur bis zu einem 2Theta-Winkel von 90° gemessen, weswegen für die Signale bei Winkeln >90° keine Zuordnung möglich war.

Tabelle 1.9: Kenngrößen aus TGA und SDTA für $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ (**42**, $\omega(\text{Ru}) = 39.5\%$).

3%-Abbau / °C	108.2
T_{MA} (1. Stufe) / °C	101.1
T_{MA} (2. Stufe) / °C	194.4
T_{MA} (3. Stufe) / °C	452.5
T_{MA} (4. Stufe) / °C	681.6
Gesamtmasseabbau / %	66.5
$T_{\text{M}}(\text{Onset})$ / °C	-
$T_{\text{D1}}(\text{Onset})$ / °C	86.4
$T_{\text{D2}}(\text{Onset})$ / °C	174.7
$T_{\text{D3}}(\text{Onset})$ / °C	400.5

25 °C \rightarrow 900 °C, 10 K/min, N_2 : 30 mL/min.

Der TGA-Kurvenverlauf entspricht einem vierstufigen Abbau mit gut definierbaren Plateaus und einem über die erste Ableitung der Kurve jeweils klar definierbaren Zersetzungsprozess für jede einzelne Stufe. Der 3%-Abbau lag bei $T = 108.2$ °C vor und der vollständige Masseabbau fand über einen Temperaturbereich von etwa 700 °C statt. Die maximalen Abbaugeschwindigkeiten der Stufen lagen bei $T_{\text{MA}} = 101.1, 194.4, 452.5$ und 681.6 °C. Weitere thermogravimetrische Untersuchungen, welche mit einem Massenspektrometer gekoppelt waren zeigten, dass in den Stufen 1–3 nur $[\text{CO}]^+$ -Fragmente von $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2]_2$ (**42**) abgespalten werden und lediglich in der 4. Stufe Fragmente an $[\text{Cl}]^+$ und $[\text{Cl}_2]^+$ detektiert wurden.²⁶ Diese Beobachtungen bekräftigten auch die Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchungen von **42**, welche bereits auf einen schrittweisen Abbau der Verbindung unter primärer Abspaltung der CO-Einheiten hinwiesen. Ein Schmelzpunkt konnte weder über die SDTA-Kurve noch über eine optische Schmelzpunktbestimmung ermittelt werden. Die

²⁶ Die TGA-MS-Experimente werden nicht abgebildet, da die Messung unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt wurde und die Signale, welche von $[\text{N}_2]^+$ bei etwa $m/z = 28$ im Massenspektrometer detektiert wurden mit jenen überlagern, welche für $[\text{CO}]^+$ mit ebenfalls etwa $m/z = 28$ detektiert wurden. Eine Unterscheidung beider Verbindungen ohne Option auf Hochauflösung ist folglich nicht möglich, jedoch wurden innerhalb der Stufen 1–3 keine weiteren Verbindungen anderer Massen detektiert, weswegen die Aussagekraft dieser Experimente dennoch gegeben ist.

Zersetzung trat mit der ersten Stufe und einem dazugehörigen Zersetzungspunkt von $T_{D1}(\text{Onset}) = 86.4\text{ °C}$ ein. Für die 2. und die 3. Stufe konnten über die SDTA-Kurve ebenfalls die Onset-Werte für die entsprechenden Zersetzungsprozesse ermittelt werden, für die 4. Stufe war dies aufgrund des Kurvenverlaufs nicht bestimmbar.

Der Gesamtmasseabbau von 66.5% lag nahe dem Wert von etwa 60.5%, welcher zu reinem, elementarem Ruthenium passen würde. Der metallische Glanz des erhaltenen Rückstands bekräftigte ebenfalls diese These. Die Untersuchungen dieses Rückstands mittels Röntgenpulverdiffraktometrie zeigten das Vorliegen von sehr kristallinen Phasen an elementarem Ruthenium in Form scharfer und intensitätsstarker Signale. Obgleich $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ (**42**) über einen sehr weiten Temperaturbereich in mehreren Stufen zerfällt, scheint die Abscheidung von kristallinen, dünnen Filmen mithilfe dieser Verbindung prinzipiell möglich und rückt den ursprünglich nur als Vorstufe fungierenden Komplex **42** in den Fokus einer potentiellen Anwendung in Hochtemperatur-CVD-Verfahren. Aufgrund der nur mäßig guten Sublimierbarkeit und des nicht vorhandenen Schmelzpunkts stünden dafür unter Umständen auch Abscheidungen aus einer Lösung des Komplexes technologisch zur Verfügung. Für eine solche Prozessführung wäre wiederum das Vorhandensein der polymeren Spezies $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2]_n$ (**43**) im Gemisch oder gar das Entstehen dieser Verbindung von Nachteil. Deswegen sollte in einem abschließenden Versuch untersucht werden, ob es möglich ist, das Gemisch von dimerer und polymerer Spezies gänzlich in die dimere Form zu überführen. In einem Experiment wurde das Gemisch an **42** und **43** in einem Glaseinsatz in DCM vorgelegt und die Suspension in einem Edelstahlautoklaven platziert. Auf den Autoklav wurde 30 bar CO aufgespresst und die gesamte Apparatur in einem Heizblock auf 60 °C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde bei dieser Temperatur über einen Zeitraum von vier Stunden gerührt. Abbildung 1.38 verdeutlicht das Ergebnis dieser Untersuchungen: Während zu Beginn eine Suspension an gelöstem $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ (**42**) und festem $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2]_n$ (**43**) in DCM vorlag (linkes Bild), so wurde nach der Reaktion lediglich eine klare, gelbe und flüssige Phase an $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ (**42**) erhalten (rechtes Bild).

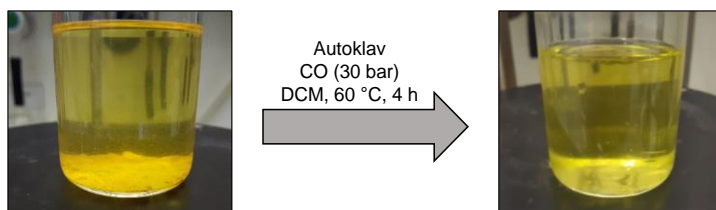
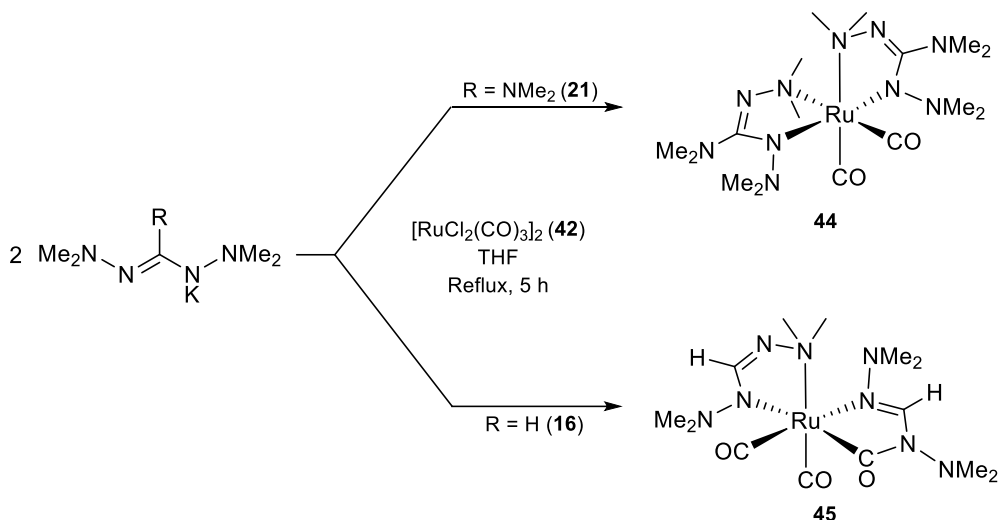


Abbildung 1.38: Vollständige Überführung eines Gemischs an $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ (**42**) und $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2]_n$ (**43**) in die dimere Spezies **42**. Das Polymer **43** bleibt unter Bildung einer Suspension in DCM ungelöst (links), während das Dimer in DCM löslich ist.

Es ist folglich möglich, ausgehend von dem nach der Darstellung erhaltenen Gemisch an dimerer und polymerer Spezies mit geringem Aufwand das gesamte Gemisch in die dimere Spezies zu überführen. Diese Lösung an **42** könnte daraufhin für lösungsmittelbasierte Abscheidungsprozesse zur Verfügung stehen. Dabei empfiehlt es sich jedoch, einen solchen Prozess sehr rasch und unter Ausschluss von Licht durchzuführen, da in Lösung bereits nach wenigen Minuten die Rückbildung des Polymers **43** anhand eines erneut ausfallenden Feststoffs beobachtet wurde. Weitere Versuche zeigten, dass die Decarbonylierung auch unter Lichtausschluss und unter

Vermeidung der Abdampfung von Lösungsmittel nicht gänzlich vermieden, jedoch herausgezögert werden kann.

Das analysenrein abgetrennte $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ (**42**) stand als Vorstufe für Salzeliminierungsreaktionen mit den Kalium-Verbindungen der hydrazinbasierten Liganden zur Verfügung. Für entsprechende Synthesen wurden die Verbindungen des Formamidinat-Liganden $\text{K}(\text{bdmf})$ (**16**) und des Guanidinat-Liganden $\text{K}(\text{bdmg})$ (**21**) verwendet. Die Reaktionen wurden unter Vorlage von **16** bzw. **21** sowie **42** in THF und einer Reaktionszeit von fünf Stunden unter Rückflussbedingungen durchgeführt. Schema 1.28 zeigt die durchgeführten Synthesen, welche zu den Verbindungen $[\text{Ru}(\text{bdmg})_2(\text{CO})_2]$ (**44**) und $[\text{Ru}(\text{bdmf})(\text{bdmf-CO})(\text{CO})_2]$ (**45**) führten. Beide Zielverbindungen **44** und **45** konnten nach ihrer Aufreinigung mittels Sublimation im Hochvakuum bei $5 \cdot 10^{-7}$ mbar und 120°C mit Ausbeuten von 72% (**44**) und 54% (**45**) isoliert werden. Dabei besitzt $[\text{Ru}(\text{bdmg})_2(\text{CO})_2]$ (**44**) eine rote und $[\text{Ru}(\text{bdmf})(\text{bdmf-CO})(\text{CO})_2]$ (**45**) eine schwach gelbliche Farbe. Beide Verbindungen unterscheiden sich dadurch, dass in **45** ein zusätzliches CO-Molekül in die Ruthenium-Stickstoffbindung einer Ligandeneinheit insertiert ist. Offenbar greift das Formamidinat als *N*-Nukleophil den präkoordinierten CO-Liganden an, wobei eine Carbamoyl-Einheit ausgebildet wird. Die Abspaltung von CO in **45** konnte weder thermisch noch photoinduziert nachgewiesen werden. Der Guanidinat-Komplex wurde reproduzierbar als Decarbonylierungsprodukt **44** beobachtet. Der Einbau eines CO-Moleküls in **44** konnte auch bei einem CO-Druck von 40 bar nicht nachgewiesen werden.



Schema 1.28: Darstellung von $[\text{Ru}(\text{bdmg})_2(\text{CO})_2]$ (**44**) und $[\text{Ru}(\text{bdmf})(\text{bdmf-CO})(\text{CO})_2]$ (**45**).

$[\text{Ru}(\text{bdmg})_2(\text{CO})_2]$ (**44**) und $[\text{Ru}(\text{bdmf})(\text{bdmf-CO})(\text{CO})_2]$ (**45**) wurden mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie sowie EI(+)-Massenspektrometrie, Einkristallstrukturanalyse, Elementaranalyse und TGA/SDTA charakterisiert. Die erhaltenen NMR-Spektren beider Verbindungen enthalten kompliziertere Aufspaltungsmuster, welche u. a. auf die chemisch inäquivalenten Methyl-Gruppen der NMe_2 -Einheiten zurückzuführen sind. Ferner sind in Lösung auch Gleichgewichte zwischen verschiedenen Isomeren oder die Änderung des 1,4-Koordinationsmodus in einen 1,3-Modus über die inneren Stickstoffatome der Liganden denkbar. Da die detektierten Signale sich teilweise überlagern und keine Grundlinientrennung möglich war, gestaltete sich die Auswertung schwierig. Dass es sich bei den erhaltenen Produkten schlicht um verschiedene

Substanzen handeln könnte wurde ausgeschlossen, da zum einen die sublimative Aufreinigung zum anderen die ansonsten mit der jeweiligen Zielverbindung sehr gut übereinstimmende Analytik gegen diese Annahme sprach. Die These des Vorliegens von Stereoisomeren zeigt sich bei **44** wesentlich stärker als bei **45**, was eine Folge der höheren Symmetrie im Komplex sein könnte. So können für **45** aufgrund des zusätzlich koordinierenden CO-Moleküls weniger chemisch nicht äquivalenter Isomere formuliert werden. Dabei wird die Existenz der Stereoisomere von $[\text{Ru}(\text{bdmg})_2(\text{CO})_2]$ (**44**) vor allem bei Betrachtung der ^{13}C -NMR-Experimente deutlich, in welchen eine Vielzahl an Signalen unterschiedlicher Intensitäten für die CO-Liganden in dafür charakteristischen Bereichen von 200–210 ppm detektiert wurden. Dem gegenüber stehen die NMR-Spektren von $[\text{Ru}(\text{bdmf})(\text{bdmf-CO})(\text{CO})_2]$ (**45**), in welchen ein Hauptsignalsatz sowie lediglich ein weiterer, sehr intensitätsschwacher Signalsatz eines möglichen Stereoisomers detektiert wurde. Ein Ausschnitt aus dem dazugehörigen ^{13}C -NMR-Spektrum von **45**, welcher die verschiedenen koordinierenden CO-Liganden verdeutlicht, ist in Abbildung 1.39 gezeigt. Das zusätzlich in die Ruthenium-Stickstoff-Bindung isertierte CO-Molekül erzeugt bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{C}} = 210.3$ ppm eine deutlich tieffeldverschobene Resonanz im Vergleich zu den beiden nur an das Zentralatom gebundenen CO-Moleküle mit $\delta_{\text{C}} = 198.9$ und 197.6 ppm. Anhand der Signale für die quartären Kohlenstoff-atome bei $\delta_{\text{C}} = 164.6$ und 162.6 ppm wird deutlich, dass die Verbindung hauptsächlich in einer Konfiguration in Lösung vorliegt, da ansonsten weitere Signale vorhanden sein müssten.

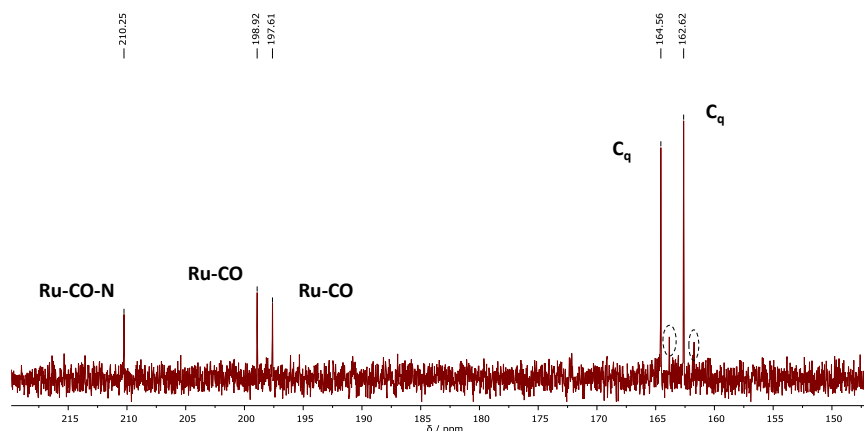


Abbildung 1.39: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{Ru}(\text{bdmf})(\text{bdmf-CO})(\text{CO})_2]$ (**45**) (CD_2Cl_2 , 300.5 MHz, 300 K). Eingekreist sind zwei Signale für das postulierte, niedriger konzentrierte Stereoisomer von **45**.

In den massenspektrometrischen Untersuchungen konnten die Molekülionenpeaks von $[\text{Ru}(\text{bdmg})_2(\text{CO})_2]$ (**44**) mit $m/z = 502.2047$ (ber.: $m/z = 502.2066$) und $[\text{Ru}(\text{bdmf})(\text{bdmf-CO})(\text{CO})_2]$ (**45**) mit $m/z = 415.1234$ (ber.: $m/z = 415.1235$) hochaufgelöst detektiert werden. Der Basispeak im Spektrum von **44** entspricht mit etwa $m/z = 44$ dem NMe_2 -Fragment und weist auf einen definierten Zerfallsweg dieses Komplexes mit Guanidinat-Liganden hin. Hingegen wurde im Spektrum des Komplexes mit Formamidinat-Liganden **45** ein Basispeak bei etwa $m/z = 129$ bestimmt, welcher einem bdmf -Fragment ohne CO entspricht. Das Signal mit der zweithöchsten Intensität bei etwa $m/z = 58$ kann dem NNMe_2 -Fragment zugeordnet werden und weist auf einen Zerfall dieser Ligandeneinheit unter Erhalt der Stickstoff-Stickstoff-Einfachbindung hin.

In den IR-Spektren von $[\text{Ru}(\text{bdmg})_2(\text{CO})_2]$ (**44**) und $[\text{Ru}(\text{bdmf})(\text{bdmf-CO})(\text{CO})_2]$ (**45**) wurden jeweils zwei Banden von sehr starker Intensität bei $\tilde{\nu} = 2000$ und 1929 cm^{-1} (**44**) sowie bei $\tilde{\nu} = 2020$ und 1947 cm^{-1} (**45**) erhalten, welche charakteristisch für Carbonyl-Streckschwingungen sind.^[65,114,115] Das Vorliegen von zwei Banden spricht dafür, dass die CO-Liganden in den Komplexen **44** und **45** nicht *trans* zueinander stehen, da in diesem Fall nur eine Bande erwartet worden wäre.^[116]

Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von $[\text{Ru}(\text{bdmg})_2(\text{CO})_2]$ (**44**) wurden durch Lagerung einer *n*-Hexan-Lösung des Komplexes bei -24°C erhalten. Verbindung **44** kristallisierte in Form gelber Blöcke als nicht-merohedrischer Zwilling im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Kristalle für die Strukturanalyse von $[\text{Ru}(\text{bdmf})(\text{bdmf-CO})(\text{CO})_2]$ (**45**) wurden durch Eindampfen einer *n*-Hexan-Lösung des Komplexes im Feinvakuum erhalten. Verbindung **45** kristallisierte in Form gelber Nadeln im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die erhaltenen Strukturen sind in Abbildung 1.40 gezeigt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1.10 gegenübergestellt.

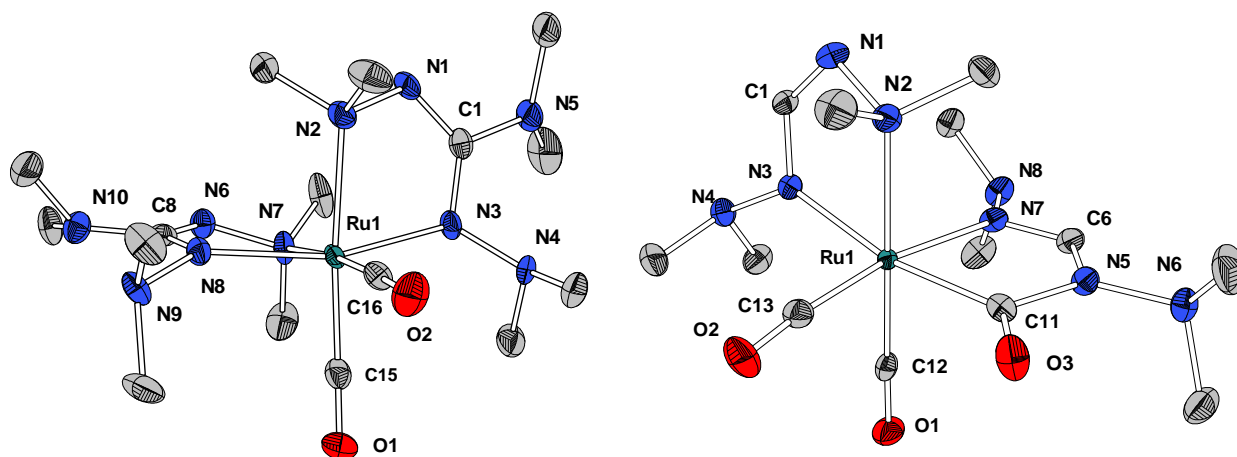


Abbildung 1.40: Molekülstrukturen von $[\text{Ru}(\text{bdmg})_2(\text{CO})_2]$ (**44**, links) und $[\text{Ru}(\text{bdmf})(\text{bdmf-CO})(\text{CO})_2]$ (**45**, rechts). Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Tabelle 1.10: Bindungslängen und -winkel für $[\text{Ru}(\text{bdmg})_2(\text{CO})_2]$ (**44**) und $[\text{Ru}(\text{bdmf})(\text{bdmf-CO})(\text{CO})_2]$ (**45**).

	44 / Å	45 / Å		44 / °	45 / °
Ru1-N2	2.222(5)	2.2099(16)	N2-Ru1-N3	76.1(2)	75.73(6)
Ru1-N3	2.104(5)	2.1499(16)	N7-Ru1-N8/C11	76.0(2)	79.14(7)
Ru1-N7	2.229(5)	2.1715(15)	N2-Ru1-C15/C12	174.8(2)	179.51(7)
Ru1-N8/C11	2.110(5)	2.0531(19)	N2-Ru1-C16/C13	90.4(2)	93.16(7)
Ru1-C15/C12	1.862(5)	1.8783(18)	N3-Ru1-N8/C11	158.9(2)	167.54(7)
Ru1-C16/C13	1.855(0)	1.8789(18)	N7-Ru1-C16/C13	174.0(2)	168.49(7)
C1-N1	1.313(7)	1.316(3)	N7-Ru1-C15/C12	89.7(2)	89.73(7)
C1-N3	1.361(7)	1.330(2)	N1-C1-N3	126.0(5)	126.8(2)
C1-N5	1.396(8)	-	C1-N1-N2	110.5(4)	111.3(1)
N1-N2	1.467(8)	1.480(2)	N1-C1-N5	113.9(5)	-
N3-N4	1.424(6)	1.434(2)	C1-N3-N4	113.5(4)	112.4(1)

Das Rutheniumatom befindet sich in beiden Komplexen in einem verzerrt oktaedrischen Ligandenfeld, wobei die beiden Carbonyl-Liganden eine *cis*-Anordnung zueinander aufweisen. Die Verzerrung des Polyeders wird bei Betrachtung der Winkel zwischen den besetzten Oktaederpositionen und dem Zentralatom deutlich. So lassen sich beispielsweise Winkel für die axiale Achse N2-Ru1-C15/C12 ($\sim 174.8^\circ$ bzw. 179.5°), sowie für gegenüberliegende Positionen in äquatorialer Ebene wie beispielsweise N7-Ru1-C16/C13 von etwa 174.0° bzw. 168.5° finden, welche in etwa den idealen 180° entsprechen. Auch nahezu rechte Winkel innerhalb der Polyeder wie beispielsweise für N2-Ru1-C16/C13 mit etwa 90.4° bzw. 93.2° oder für N7-Ru1-C15/C12 von jeweils etwa 89.7° weisen auf eine nur geringfügige Verzerrung des oktaedrischen Ligandenfeldes hin. Zwischen den Bindungslängen zum Zentralatom der axial und der äquatorial positionierten Carbonyl-Liganden können keine signifikante Unterschiede bestimmt werden.

Im Fall von $[\text{Ru}(\text{bdmg})_2(\text{CO})_2]$ (**44**) komplexieren beide Ligandeneinheiten über eine 1,4-Koordination das Zentralatom unter Realisierung eines fünfgliedrigen Zyklus. Dabei besetzen die Stickstoffatome N7 und N8 die zwei äquatorialen Positionen (Ru1-N7, Ru1-N8) und die Stickstoffatome N2 und N3 der zweiten Ligandeneinheit sowohl die eine verbleibende äquatoriale Position (Ru1-N3) als auch eine der axialen Positionen (Ru1-N2). Die Bisswinkel der Liganden betragen beide rund 76° und sind damit deutlich größer als für vergleichbare, literaturbekannte Ruthenium-Carbonyl-Komplexe mit klassischen *N*-Organo-Amidinat-Liganden beschrieben wurde.^[65] Erwartungsgemäß können für die jeweiligen Bindungen zum Zentralatom eine kürzere Bindung von etwa 2.10 \AA (Ru1-N3, Ru1-N8) mit kovalentem Bindungscharakter und eine längere Bindung von etwa 2.22 \AA (Ru1-N2, Ru1-N7) mit dativem Bindungscharakter beschrieben werden. Die Carbonyl-Liganden weisen jeweils eine Bindungslänge von etwa 1.86 \AA (Ru1-C15, Ru1-C16) zum Zentralatom auf, was einer deutlichen Verkürzung dieser Bindung im Vergleich zum literaturbekannten Komplex $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ mit etwa $1.91\text{--}1.93 \text{ \AA}$ entspricht und eine Folge des geringeren Ionenradius von Ru(II) ist. Der CO-Ligand in *trans*-Position zu den dativ koordinierenden N2- und N7-Atomen führt zu einer Verlängerung der Bindungslängen Ru1-N2 ($\sim 2.22 \text{ \AA}$) und Ru1-N7 ($\sim 2.23 \text{ \AA}$). Die erwartungsgemäße *cis*-Anordnung der CO-Liganden ist aufgrund des starken Rückbindungscharakters plausibel. Der *trans*-Effekt ist bei diesen beiden Liganden dominant gegenüber demselben Effekt, welcher auch für die negativ geladenen, kovalent bindenden Stickstoffatome N3 und N8 gilt, aber nicht realisiert wird. Diese stehen *trans* zueinander und konkurrieren um dasselbe d-Orbital.

Für $[\text{Ru}(\text{bdmf})(\text{bdmf-CO})(\text{CO})_2]$ (**45**) treffen die Beschreibungen von Verbindung **44** in analoger Weise zu, jedoch gilt die 1,4-Koordination über die äußeren Stickstoffatome nur für eine der Ligandeneinheiten. Im Fall der anderen erfolgte die Insertion eines zusätzlichen CO-Moleküls in die Ruthenium-Stickstoff-Bindung Ru1-N5. Es ist ungeklärt, ob es sich um eine tatsächliche Insertion von CO in die Ru-N-Bindung handelt (*migratory insertion*) oder ob das bereits koordinierte CO-Molekül durch K(bdmf) (**16**) direkt angegriffen wurde.

Die Bindungen N1-N2 und N3-N4 besitzen einen Einfachbindungscharakter, wobei die Bindungen N1-N2 etwas länger sind und als Sollbruchstelle unter thermischer Einwirkung dienen könnten. Im Vergleich der Bindungen der Stickstoffatome zum quartären Kohlenstoffatom liegt für $[\text{Ru}(\text{bmdg})_2(\text{CO})_2]$ (**44**) eine längere Bindung für C1-N3 mit etwa 1.36 \AA gegenüber einer kürzeren für C1-N1 mit etwa 1.31 \AA vor, was für letztere einen Doppelbindungscharakter vermuten lässt. Demgegenüber stehen die analogen Bindungen in $[\text{Ru}(\text{bdmf})(\text{bdmf-CO})(\text{CO})_2]$ (**45**), welche mit etwa 1.32 \AA (C1-N1) und 1.33 \AA (C1-N2) nahezu gleich lang sind und für eine ausgeprägtere Delokalisierung von Elektronendichte sprechen.

[Ru(bdmg)₂(CO)₂] (**44**) und [Ru(bdmf)(bdmf-CO)(CO)₂] (**45**) wurden mittels TGA/SDTA auf ihre thermischen Eigenschaften untersucht. Abbildung 1.41 zeigt die erhaltenen Messkurven, sowie die Röntgenpulverdiffraktogramme des untersuchten Rückstands beider Verbindungen nach der TGA. Darüber hinaus wurden für [Ru(bdmf)(bdmf-CO)(CO)₂] (**45**) thermische Untersuchungen mit isothermer Prozessführung durchgeführt, um Rückschlüsse auf die Güte der Verdampfbarkeit dieser Verbindung zu erhalten. Die TGA-Kurvenverläufe beider Komplexe **44** und **45** zeigten einen zweistufigen Abbau über einen Temperaturbereich von jeweils etwa 500 °C. Der 3%-Abbau von **44** lag bei T = 168.1 °C vor, jener von **45** bei T = 174.3 °C. Über die jeweilige erste Ableitung der TGA-Kurven konnte für die erste Stufe von Komplex **44** eine maximale Abbaugeschwindigkeit bei T_{MA} = 214.2 °C ermittelt werden, welche um etwa 18 °C höher lag als die für Komplex **45** (T_{MA} = 195.9 °C). Die dazugehörigen Onset-Werte für die Zersetzung innerhalb dieser Stufen lagen mit T_D(Onset) = 198.4 °C (**44**) und 185.2 °C (**45**) letztlich aber in einem ähnlichen Bereich. Auch die maximalen Abbaugeschwindigkeiten der zweiten Stufen lagen für **44** mit T_{MA} = 598.2 °C deutlich höher, als für **45** mit T_{MA} = 576.8 °C. Für beide Komplexe konnte über die entsprechende SDTA-Kurve ein Schmelzpunkt bestimmt werden, welcher optisch bestätigt wurde. Dabei wies [Ru(bdmg)₂(CO)₂] (**44**) mit T_M = 96.3 °C einen niedrigeren Schmelzpunkt auf als [Ru(bdmf)(bdmf-CO)(CO)₂] (**45**) mit T_M = 122.5 °C.

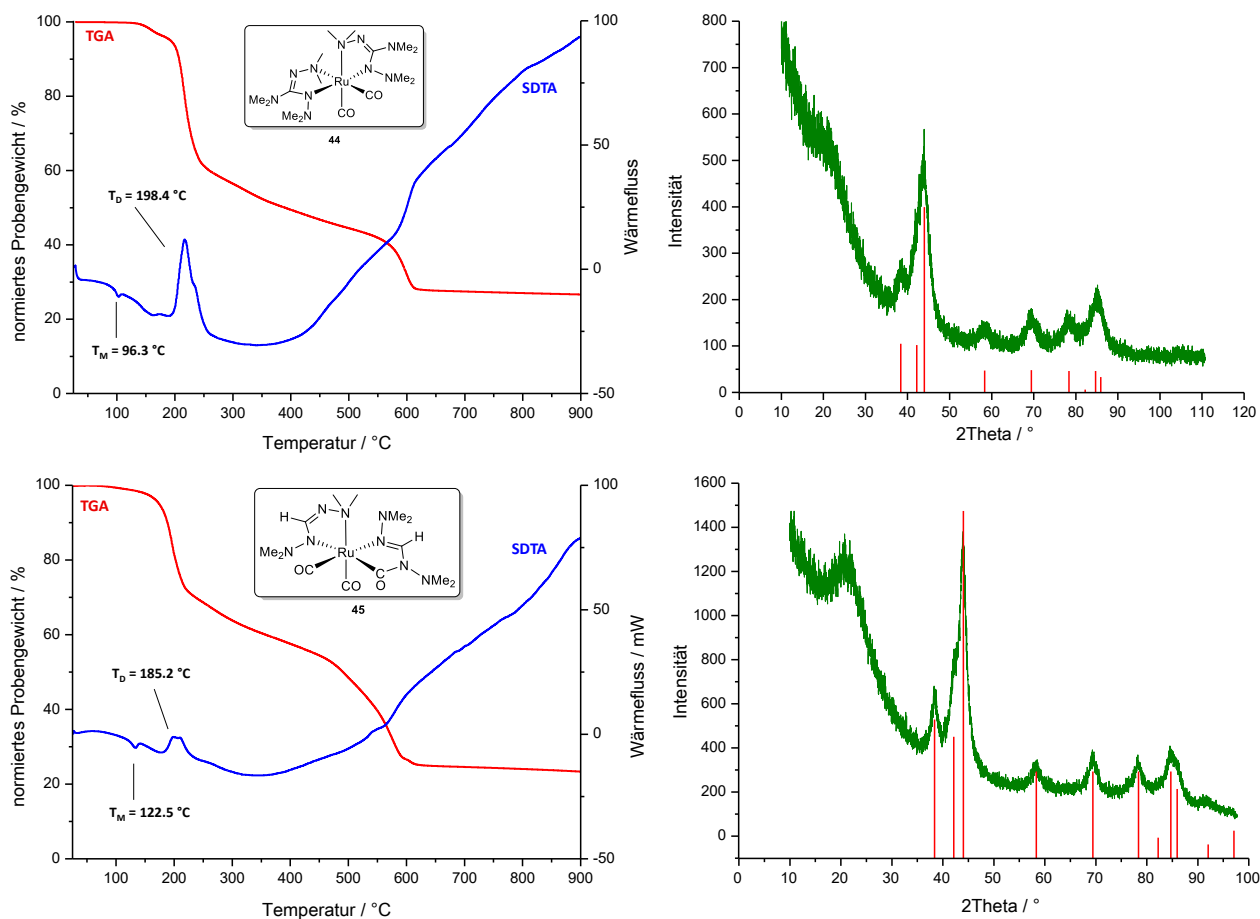


Abbildung 1.41: Links: TGA- (rot) und SDTA-Kurven (blau) von [Ru(bdmg)₂(CO)₂] (**44**, oben) und [Ru(bdmf)(bdmf-CO)(CO)₂] (**45**, unten) (25 °C → 900 °C, 10 K/min, N₂: 30 mL/min). Rechts: RPD des jeweiligen Zersetzungsrückstands mit literaturbekannten Reflexlagen^[13] für elementares Ruthenium (rot, hexagonal: P6₃/mmc).

Tabelle 1.11: Kenngrößen aus TGA und SDTA für $[\text{Ru}(\text{bdmg})_2(\text{CO})_2]$ (**44**, $\omega(\text{Ru}) = 20.2\%$) und $[\text{Ru}(\text{bdmf})(\text{bdmf-CO})(\text{CO})_2]$ (**45**, $\omega(\text{Ru}) = 22.8\%$).

	$[\text{Ru}(\text{bdmg})_2(\text{CO})_2]$ (44)	$[\text{Ru}(\text{bdmf})(\text{bdmf-CO})(\text{CO})_2]$ (45)
3%-Abbau / °C	168.1	174.3
T_{MA} (1. Stufe) / °C	214.2	195.9
T_{MA} (2. Stufe) / °C	598.2	576.8
Gesamtmasseabbau / %	73.2	76.5
$T_{\text{M}}(\text{Onset})$ / °C	96.3	122.5
$T_{\text{D1}}(\text{Onset})$ / °C	198.4	185.2
$T_{\text{D2}}(\text{Onset})$ / °C	n. b.	533.2

25 °C → 900 °C, 10 K/min, N₂: 30 mL/min

Der höhere Schmelzpunkt von $[\text{Ru}(\text{bdmf})(\text{bdmf-CO})(\text{CO})_2]$ (**45**) gegenüber $[\text{Ru}(\text{bdmg})_2(\text{CO})_2]$ (**44**) steht nicht in Zusammenhang mit den Molekulargewichten der Verbindungen, da Komplex **45** mit seinen Formamidinat-Liganden ein um 57.13 g/mol niedrigeres Molekulargewicht aufweist, als Komplex **44** mit den Guanidinat-Liganden. Diese hohe Differenz sollte erwartungsgemäß einen niedrigeren Schmelzpunkt für **45** bewirken, was jedoch nicht den Beobachtungen entsprach. Eine Erklärung konnte durch Betrachtung der Ergebnisse aus der Einkristallstrukturanalyse beider Verbindungen gefunden werden. Demnach kristallisierten beide Verbindungen im gleichen Kristallsystem und sollten eine ähnliche Tendenz für diesen Phasenübergang zeigen. Jedoch konnten für $[\text{Ru}(\text{bdmf})(\text{bdmf-CO})(\text{CO})_2]$ (**45**) im Molekülverbund intermolekulare Wechselwirkungen der Komplex-Moleküle ermittelt werden. So bildeten sich Brückenbindungen zwischen dem nicht abgeschirmten Proton am quartären Kohlenstoffatom einer Formamidinat-Ligandeneinheit und dem freien Elektronenpaar eines Iminstickstoffatoms einer Ligandeneinheit eines benachbarten Komplex-Moleküls aus. Diese Wechselwirkungen führten zu einem Koordinationspolymer, welches letztlich zu einer erhöhten Stabilität im Festkörper und folglich auch einem höher liegenden Schmelzpunkt führt. Der Gesamtmasseabbau von Komplex **44** ist weniger, als für nur elementares Ruthenium erwartet, was eine unsaubere Zersetzung schließen lässt. Der Gesamtmasseabbau für Komplex **45** liegt hingegen genau in dem Bereich, welcher elementares Ruthenium erwarten lässt. Da aber auch für diese Probe Verdampfungs- und Sublimationsprozesse optisch beobachtet wurden, muss davon ausgegangen werden, dass sich unter den Zersetzungsprodukten noch weitere rutheniumhaltige Verbindungen oder sonstige Zersetzungsprodukte befinden. Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie wurde in dem erhaltenen Rückstand beider Proben eine mikrokristalline Phase an elementarem Ruthenium identifiziert, was nicht zuletzt auch wegen dem metallischen Glanz der Rückstände den Erwartungen entsprach.

Für $[\text{Ru}(\text{bdmf})(\text{bdmf-CO})(\text{CO})_2]$ (**45**) wurden zusätzliche TGA-Kurven unter isothermer Prozessführung bei 120 °C und bei 150 °C erhalten. In beiden Experimenten wurde dabei die Probenkammer innerhalb von 10 Minuten auf die jeweilige Temperatur aufgeheizt, welche dann über einen Zeitraum von 60 Minuten konstant gehalten wurde. Für die erste Untersuchung wurde die Temperatur mit $T = 120$ °C derart gewählt, dass die Probe noch nicht in der flüssigen Phase vorlag ($T_{\text{M}}(\text{Onset}) = 122.5$ °C) und sich darüber hinaus etwa 50 °C unter dem 3%-Abbau von $T = 174.3$ °C befand. Das zweite Experiment wurde derart durchgeführt, dass mit $T = 150$ °C eine Temperatur in der Probenkammer vorlag, bei welcher die Probe definitiv flüssig vorlag, sich aber immer noch um gute 20 °C unter dem 3%-Abbau befand (Abbildung 1.42). Vor allem das zweite Experiment sollte die Güte der Verdampfbarkeit von Komplex **44** gut widerspiegeln und einen generellen Anhaltspunkt zur Abschätzung dieser physikalischen Kenngrößen von Ruthenium-Carbonyl-Komplexen mit hydrazinbasierten Ligandensystemen liefern.

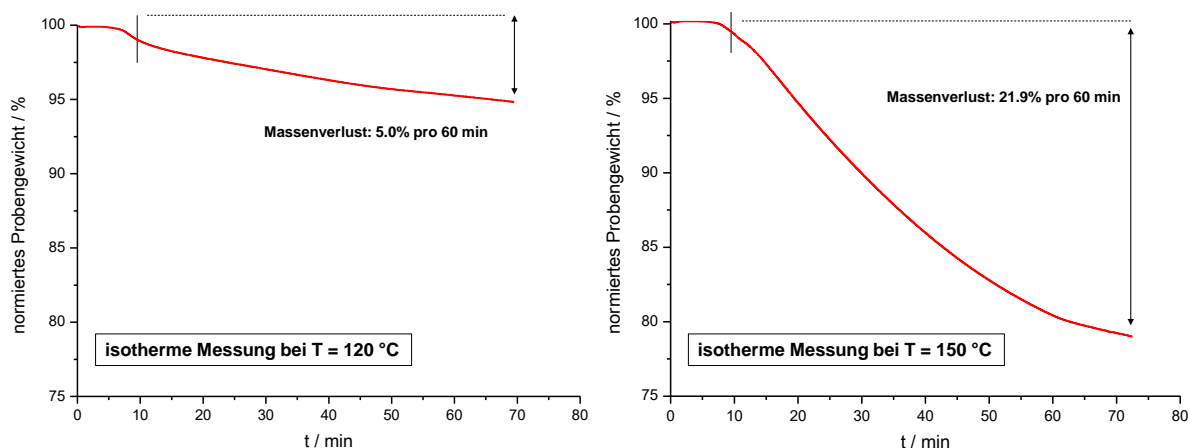
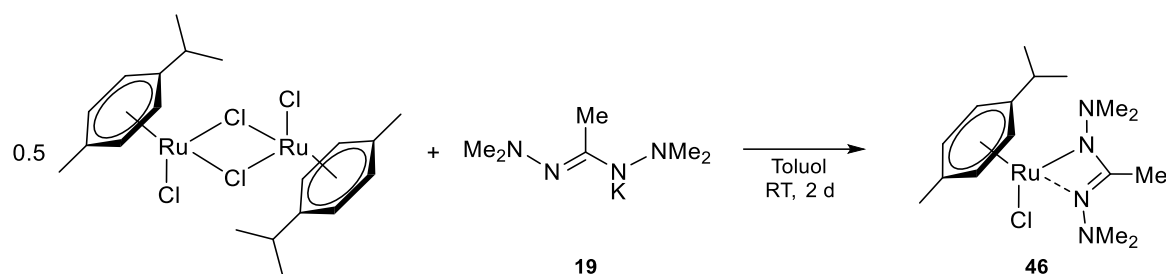


Abbildung 1.42: TGA-Kurven von $[\text{Ru}(\text{bdmf})(\text{bdmf-CO})(\text{CO})_2]$ (**45**) bei isothermen Messbedingungen. Links: Isotherme Messung bei 120 °C für 60 min, Rechts: Isotherme Messung bei 150 °C für 60 min (N_2 : 30 mL/min). Der senkrechte Strich bei $t = 10$ min zeigt den Beginn der isothermen Prozessführung an.

Die isothermen Messungen bei $T = 120$ °C zeigten nur einen geringfügigen Masseverlust von 5.0% über einen Zeitraum von einer Stunde. Da die gewählte Temperatur noch unter dem Schmelzpunkt lag, muss von einem langsamen Sublimationsprozess ausgegangen werden. Dieser wurde auch bei der sublimativen Isolierung von Komplex **45** beobachtet, da diese selbst im Hochvakuum ($5 \cdot 10^{-7}$ mbar) nur langsam erfolgte. Die Untersuchungen mit einer isothermen Prozessführung bei $T = 150$ °C ergaben hingegen einen Gesamtmasseverlust von 21.9% über eine Stunde. Grundsätzlich konnte durch diese Experimente das Potential der vorgestellten Ruthenium-Carbonyl-Komplexe für Anwendungen in ALD- und/oder CVD-Prozessen aufgezeigt werden. Die verhältnismäßig niedrigen Schmelzpunkte von $[\text{Ru}(\text{bdmg})_2(\text{CO})_2]$ (**44**, $T_{\text{M}}(\text{Onset}) = 96.3$ °C) und $[\text{Ru}(\text{bdmf})(\text{bdmf-CO})(\text{CO})_2]$ (**45**, $T_{\text{M}}(\text{Onset}) = 122.5$ °C) ermöglichen eine Verdampfung unter moderaten Prozesstemperaturen allerdings mit nur geringen Verdampfungsraten.

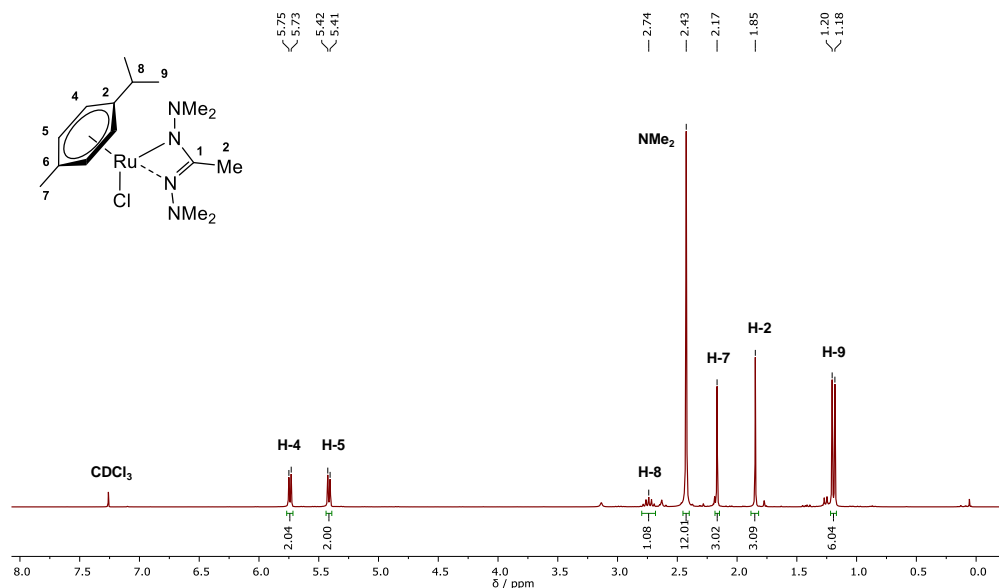
Untersuchungen zur Darstellung flüchtiger Ruthenium-Komplexe des Typs $[\text{RuX}(p\text{-cymol})(\text{bdma})]$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{H}$

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelang es, den flüchtigen Ruthenium-Komplex $[\text{RuCl}(p\text{-cymol})(\text{bdma})]$ (**46**) über die Umsetzung der Kaliumverbindung $\text{K}(\text{bdma})$ (**19**) mit $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymol})]_2$ in Toluol zu erhalten (Schema 1.29). Verbindung **46** wurde als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 61% in analysenreiner Form ohne zusätzliche Maßnahmen zur Aufreinigung isoliert. Es erfolgte eine Charakterisierung mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie sowie EI(+)-Massenspektrometrie, Elementaranalyse und TGA/SDTA.



Schema 1.29: Darstellung von $[\text{RuCl}(p\text{-cymol})(\text{bdma})]$ (**46**).

Das ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{RuCl}(p\text{-cymol})(\text{bdma})]$ (**46**) ist in Abbildung 1.43 gezeigt. Die am aromatischen Zyklus gebundenen Protonen des *para*-Cymol-Liganden wurden in Form zweier Dubletts bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{H}} = 5.76$ und 5.42 ppm in gleichem Verhältnis detektiert. Die Resonanz für die Protonen beider NMe_2 -Gruppen wurde als Singulett bei $\delta_{\text{H}} = 2.43$ ppm beobachtet, was wegen der chemischen Äquivalenz eine 1,3-Koordination der Ligandeneinheit bestätigt. Auch im dazugehörigen ^{13}C -NMR-Spektrum wurde für die beiden NMe_2 -Gruppen lediglich ein Signal bei $\delta_{\text{C}} = 48.8$ ppm detektiert, welches aufgrund der Intensität gut diesen Gruppen zugeordnet werden konnte. Bei einer 1,4-Koordination würde zumindest eine Aufspaltung beider NMe_2 -Gruppen zu zwei Singulets gleicher Intensität erwartet werden.



In den EI(+)-massenspektrometrischen Analysen wurde der Molekülionenpeak für $[\text{RuCl}(p\text{-cymol})(\text{bdma})]$ (**46**) hochaufgelöst mit $m/z = 414.1115$ (ber.: $m/z = 414.1124$) detektiert. Der Basispeak des Spektrums entspricht mit etwa $m/z = 44$ dem NMe_2 -Fragment. Ein Zerfallsprodukt unter den gegebenen Bedingungen entspricht dem Fragment $[\text{RuCl}(p\text{-cymol})]^+$, welches mit $m/z = 270.9784$ (ber.: $m/z = 270.9892$) detektiert wurde und durch Abspaltung des Amidinat-Liganden erhalten wird.

Der Komplex $[\text{RuCl}(p\text{-cymol})(\text{bdma})]$ (**46**) wurde mittels TGA/SDTA im Hinblick auf seine thermischen Eigenschaften untersucht. Die erhaltenen Messkurven sind in Abbildung 1.44 gezeigt, die dazugehörigen Kenngrößen sind in Tabelle 1.12 zusammengefasst. Ebenfalls in der Abbildung gezeigt ist das Röntgenpulverdiffraktogramm des Rückstands nach der Zersetzung. Der TGA-Kurvenverlauf entspricht einem mehrstufigen Abbau ohne klare Plateaus. Den sich überlagernden Stufen konnten über die erste Ableitung der Kurve vier zugrundeliegende Zersetzungsprozesse zugeordnet werden. Die maximalen Abbaugeschwindigkeiten dieser Prozesse wurden bei $T_{\text{MA}} = 153.3, 238.5, 310.7$ und 474.5 °C bestimmt. Der gesamte Abbau der Verbindung erstreckt sich über einen Temperaturbereich von etwa 400 °C, wobei der 3%-Abbau bei $T = 148.0$ °C vorliegt. Über die SDTA-Kurve konnte sowohl ein Schmelzpunkt bei $T_{\text{M}}(\text{Onset}) = 113.6$ °C als auch der Beginn der Zersetzung mit $T_{\text{D}}(\text{Onset}) = 139.3$ °C bestimmt werden.

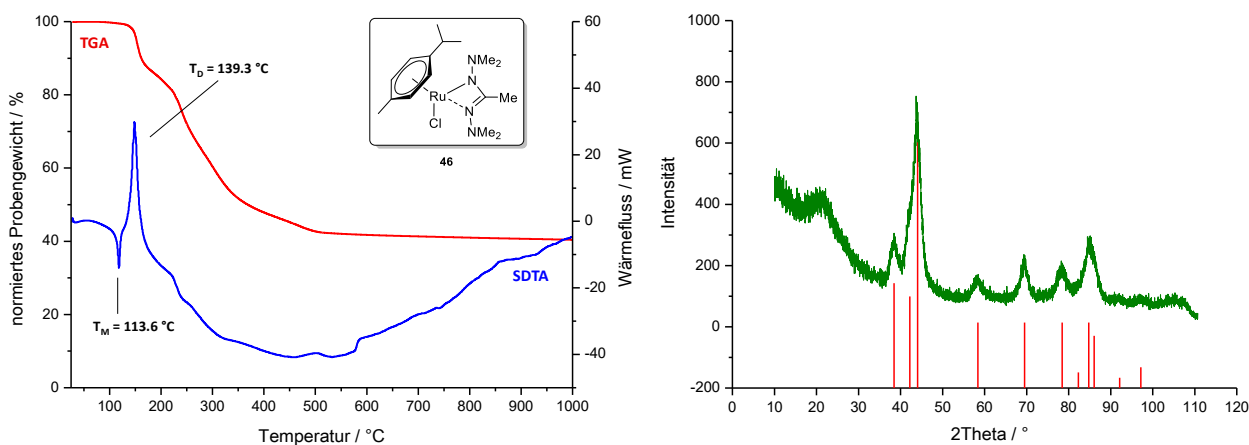


Abbildung 1.44: Links: TGA- (rot) und SDTA-Kurve (blau) von $[\text{RuCl}(p\text{-cymol})(\text{bdma})]$ (**46**) (25 °C \rightarrow 1000 °C, 10 K/min, N_2 : 30 mL/min). Rechts: RPD des Zersetzungsrückstands (grün) mit literaturbekannten Reflexlagen^[113] für elementares Ruthenium (rot, hexagonal: $P6_3/mmc$).

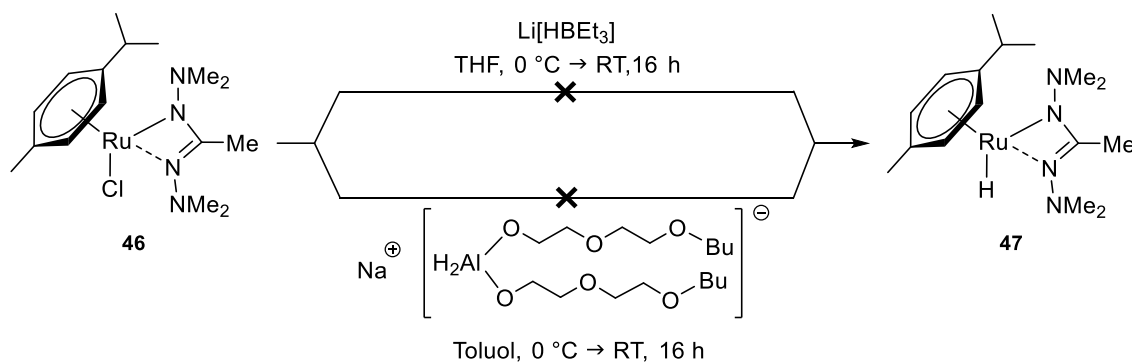
Tabelle 1.12: Kenngrößen aus TGA und SDTA für $[\text{RuCl}(p\text{-cymol})(\text{bdma})]$ (**46**, $\omega(\text{Ru}) = 23.6\%$).

3%-Abbau / °C	148.0
T_{MA} (1. Prozess) / °C	153.3
T_{MA} (2. Prozess) / °C	238.5
T_{MA} (3. Prozess) / °C	310.7
T_{MA} (4. Prozess) / °C	474.5
Gesamtmasseabbau / %	59.5
$T_{\text{M}}(\text{Onset})$ / °C	113.6
$T_{\text{D}}(\text{Onset})$ / °C	139.3

25 °C \rightarrow 1000 °C, 10 K/min, N_2 : 30 mL/min

Der Gesamtmasseabbau von 59.5% ist deutlich weniger als für das Vorliegen von nur elementarem Ruthenium erwartet. Folglich musste davon ausgegangen werden, dass weitere rutheniumhaltige Verbindungen oder organische Zersetzungsprodukte nach der TGA vorliegen. Die Untersuchung des Rückstands mittels Röntgenpulverdiffraktometrie zeigte das Vorliegen einer mikrokristallinen Phase an elementarem Ruthenium. $[\text{RuCl}(p\text{-cymol})(\text{bdma})]$ (**46**) wies im Allgemeinen keine guten Eigenschaften in Bezug auf eine Anwendbarkeit in ALD- und/oder CVD-Prozessen auf, was hauptsächlich durch die zu nahe beieinander liegenden Werte für Schmelz- und Zersetzungspunkt begründet ist. So wird es nicht realisierbar sein Verbindung **47** aus der flüssigen Phase heraus zersetzungsfrei zu verdampfen. Auch der sehr große Temperaturbereich, in welchem die Zersetzung stattfand, würde sich negativ auf eine Anwendbarkeit auswirken. Aufgrund des Chlorido-Liganden am Rutheniumatom wäre darüber hinaus das Potential zum Einbau halogenbasierter Störstellen in den Schichten zu groß.

Im Folgenden sollte ausgehend von $[\text{RuCl}(p\text{-cymol})(\text{bdma})]$ (**46**) eine Substitution des Chlorido-Liganden durch einen Hydrido-Liganden durchgeführt werden. Der Komplex $[\text{RuH}(p\text{-cymol})(\text{bdma})]$ (**47**) wurde dafür mit $\text{Li}[\text{HBEt}_3]$ wie auch mit einem Analogon des Red-Al® umgesetzt (Schema 1.30). Eine Darstellung der gewünschten Zielverbindung **47** gelang jedoch nicht.

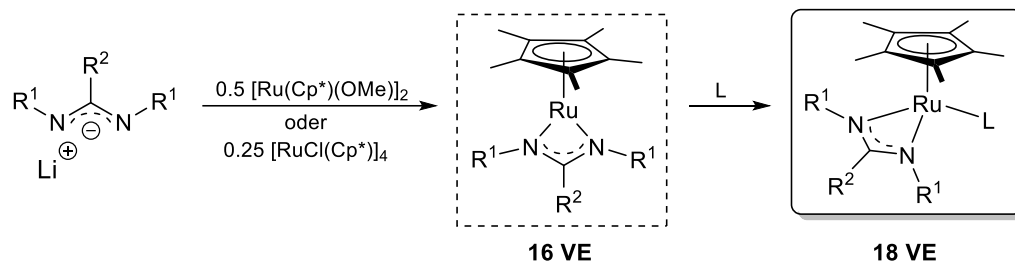


Schema 1.30: Versuchte Darstellung von $[\text{RuH}(p\text{-cymol})(\text{bdma})]$ (**47**).

Nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden wurden die Gemische beider Umsetzungen im Feinvakuum eingedampft und die vermeintliche Zielverbindung mit *n*-Hexan extrahiert. Die erhaltenen Rückstände wurden mittels ^1H -NMR- und IR-Spektroskopie sowie mittels $\text{EI}(+)$ -Massenspektrometrie untersucht. In den ^1H -NMR-Spektren konnten dabei jeweils keine Signale für die Ligandeneinheiten und kein Signal für den Hydrido-Liganden im Hochfeldbereich bis -20 ppm identifiziert werden. In den erhaltenen IR-Spektren wurden keine charakteristischen Banden für die Ru-H-Valenz-Schwingung detektiert. Sowohl die Ergebnisse der NMR-Spektroskopie als auch jene der IR-Messungen weisen auf eine Zersetzung der Ausgangsverbindung hin. Die Zusammensetzung der in der *n*-Hexan-Phase enthaltenen Verbindung(en) konnte nicht ermittelt werden. In den $\text{EI}(+)$ -Massenspektren wurde in beiden Fällen nicht der Molekülionenpeak von Zielverbindung **47** detektiert. Der Basispeak der Spektren lag bei etwa $m/z = 55$ und kann dem Fragment $[\text{N}=\text{N}(\text{Me})-\text{N}]^+$ des Amidinat-Liganden zugeordnet werden, bei welchem beide NMe_2 -Gruppen abgespalten sind. Ein weiteres intensitätsstarkes Signal wurde für das Fragment des Amidinat-Liganden mit lediglich einer abgespaltenen NMe_2 -Gruppe bei etwa $m/z = 99$ detektiert. Rutheniumhaltige Spezies konnten anhand charakteristischer Isotopenmuster in diesen Untersuchungen nicht bestimmt werden.

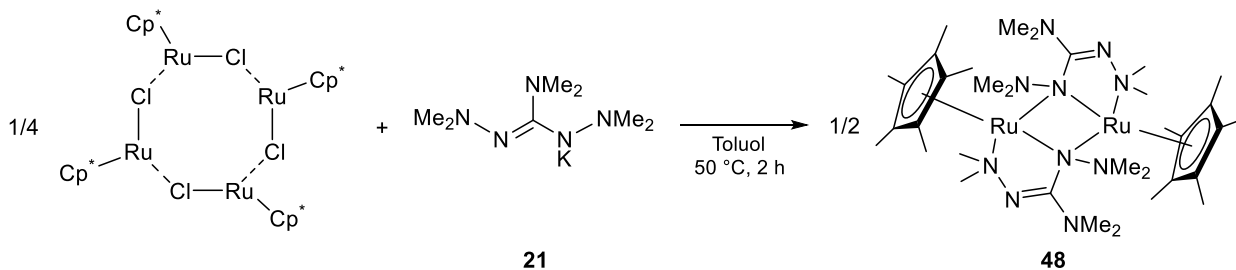
Untersuchungen zur Darstellung von Ruthenium-Komplexen mit Cyclopentadienyl-Liganden

In diesem Unterkapitel werden die Ergebnisse zu den Untersuchungen von heteroleptischen Ruthenium(II)-Komplexen mit dem hydrazinbasierten *N*-Amino-Guanidinat-Liganden bdmg in Kombination mit Cyclopentadienyl-Liganden vorgestellt und diskutiert. Grundlage dafür waren die Arbeiten von YAMAGUCHI *et al.*, welchen es gelang analoge Ruthenium(II)-Cyclopentadienyl-Komplexe mit *N*-Organo-Amidinat-Liganden zu erhalten.^[117] Die Autoren beschrieben dabei die Möglichkeit, derartige mononukleare Komplexe mit 16 Valenzelektronen zu isolieren, die in Folge dann mit weiteren Zwei-Elektronen-Donoren zu 18-Valenzelektronenkomplexen umgesetzt werden konnten (Schema 1.31). Durch die Arbeiten von KÖLLE *et al.* sind weitere Ruthenium(II)-Cyclopentadienyl-Komplexe bekannt, welche trotz einer 16-Valenzelektronenkonfiguration stabile und isolierbare Verbindungen darstellen. Die Autoren unterscheiden für manche der beschriebenen Verbindungen jedoch zwischen der Konfiguration im Festkörper, welcher ein dimerer Charakter zugesprochen wird, mit einer monomeren in Lösung.^[118–120]



Schema 1.31: Übersicht der Arbeiten von YAMAGUCHI *et al.* ($R^1 = t\text{Pr}, t\text{Bu}, \text{Cy}$, $R^2 = \text{Me}, \text{Ph}$, $L = 2\text{-Elektronen-Donor-Ligand}$).^[117]

Für die eigenen Untersuchungen wurde zunächst die Kalium-Verbindung $\text{K}(\text{bdmg})$ (**21**) mit 0.25 Äquivalenten des tetranuklearen Präkursors $[\text{RuCl}(\text{Cp}^*)]_4$ in Toluol umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden bei 50 °C konnte eine Grünfärbung des Gemischs beobachtet werden. Schema 1.32 zeigt die durchgeführte Reaktion unter der Annahme, dass die dinukleare Ruthenium(II)-Verbindung $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{bdmg})]_2$ (**48**) entsteht. Aus Gründen der thermodynamischen Komplexstabilität ist zunächst die Formulierung einer solchen dimeren Verbindung plausibel, da diese 18 Valenzelektronen besitzt und folglich stabiler sein sollten als die mononukleare 16-Valenzelektronen-Variante. Verbindung **48** wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie, sowie mittels $\text{EI}(+)$ -Massenspektrometrie, Elementaranalyse und TGA/SDTA charakterisiert.



Schema 1.32: Darstellung von $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{bdmg})]_2$ (**48**).

Entgegen den bereits genannten Beschreibungen analoger Ruthenium(II)-Cyclopentadienyl-Komplexe von YAMAGUCHI *et al.*^[117] oder KÖLLE *et al.*^[118,120] zeigte der isolierte grüne Feststoff von Verbindung **48** weder im Fein- noch im Hochvakuum bis 140 °C eine Tendenz zur Sublimation. Dies war bereits ein erster Hinweis auf das Vorliegen einer höhernuklearen Verbindung, welche im Fall einer dimeren Spezies bereits einem Molekulargewicht von 817.11 g/mol entspricht und folglich keine Flüchtigkeit erwarten lässt.

Die Untersuchungen von Verbindung **48** mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bekräftigten die Annahme einer dinuklearen Struktur, wie sie in Schema 1.32 formuliert ist. Dabei wurden die Resonanzen für die Methylgruppen der Cyclopentadienyl-Liganden als Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 1.60$ ppm detektiert, was aufgrund der chemischen Äquivalenz dieser Einheiten auf eine hohe Symmetrie der Verbindung schließen lässt. Ebenso konnten bei $\delta_{\text{H}} = 3.03$ und 2.37 ppm zwei Signale mit gleichem Verhältnis für die Resonanzen der exozyklischen NMe₂-Gruppen detektiert werden. Demgegenüber stehen die detektierten Resonanzen der endozyklischen NMe₂-Gruppen, welche direkt an den Rutheniumatomen binden und nicht zu einem Signal zusammen fallen, sondern in Form zweier separater Singulets gleicher Intensitäten bei $\delta_{\text{H}} = 3.72$ und 0.00 ppm detektiert wurden. Im Fall eines mononuklearen 16-Valenzelektronenkomplexes wären diese Protonen chemisch äquivalent. Das Verhältnis aller Signale entspricht einem Verhältnis der Protonen von 6:12:12:30:6 und steht mit der gezeigten Struktur für Komplex **48** im Einklang.

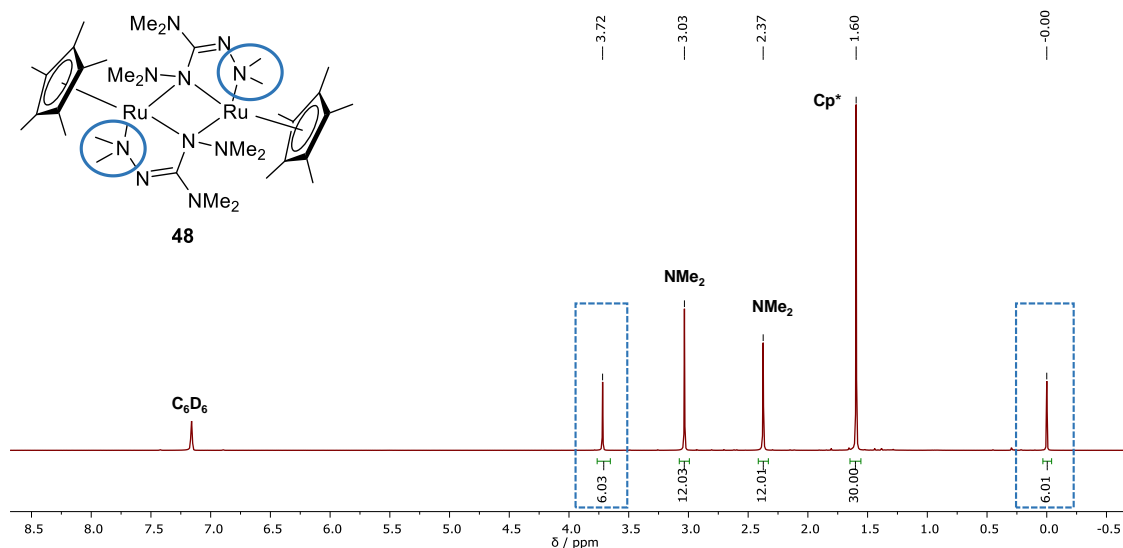


Abbildung 1.45: ¹H-NMR-Spektrum von [Ru(Cp*)(bdmg)]₂ (**48**) mit Hervorhebung der Resonanzen für die endozyklischen, direkt an den Rutheniumatomen koordinierenden NMe₂-Einheiten (C₆D₆, 300.2 MHz, 300 K).

In den Untersuchungen von Verbindung **48** mittels EI(+)-Massenspektrometrie konnte mit dem höchsten Masse zu Ladungsverhältnis im Spektrum ein Signal für die monomere Einheit [Ru(Cp*)(bdmg)]⁺ mit $m/z = 409.1771$ (ber.: $m/z = 409.1779$) detektiert werden. Dieser Befund scheint aufgrund der im Labor nicht feststellbaren Flüchtigkeit von **48** plausibel, da die für die Probenzufuhr in das Massenspektrometer der Analyt im Hochvakuum thermisch verdampfbar sein muss. Unter diesen Einflüssen scheint jedoch die Zersetzung der dinuklearen Einheit unter den vorherrschenden Bedingungen gegenüber einer Verdampfung bevorzugt stattzufinden. Die in der Folge entstehende mononukleare Einheit, welche erwartungsgemäß deutlich flüchtiger

ist, kann somit ionisiert und vom Detektor erfasst werden. Ein Signal für das Fragment $[\text{Ru}(\text{Cp})^*]^+$ konnte nicht nachgewiesen werden, was auf eine ausreichende Instabilität dieser Einheit für mögliche Anwendungen dieser Verbindungsklasse in Prozessen der ALD- und/oder CVD hindeutet. In diesem Zusammenhang würde sich eine zu stabile Koordination der Cyclopentadienyl-Einheit aufgrund des höheren Potentials zum Einbau von Kohlenstoff in mögliche Schichten negativ auswirken. Im Massenspektrum wurde ein Basispeak mit $m/z = 277.0459$ detektiert, welcher zwar keinem Fragment zugeordnet werden konnte, aber aufgrund des Isotopenmusters Ruthenium enthalten muss. Auch mit $m/z = 235.0098$ wurde ein nicht identifizierbares, rutheniumhaltiges Fragment mit hoher Intensität detektiert. Demgegenüber befanden sich bei niedrigen Masse zu Ladungsverhältnissen nur wenige und sehr intensitätsschwache Signale. Die detektierten Rutheniumspezies wiesen auf stabile Zerfallsprodukte hin, welche für eine potentielle Anwendbarkeit von Nachteil wären.

Die Verbindung $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{bdmg})]_2$ (**48**) wurde mittels TGA/SDTA auf ihre thermischen Eigenschaften untersucht. Die erhaltenen Messkurven und das vom Rückstand aufgenommene Röntgenpulverdiffraktogramm sind in Abbildung 1.46 gezeigt, die dazugehörigen Kenngrößen sind in Tabelle 1.13 zusammengefasst.

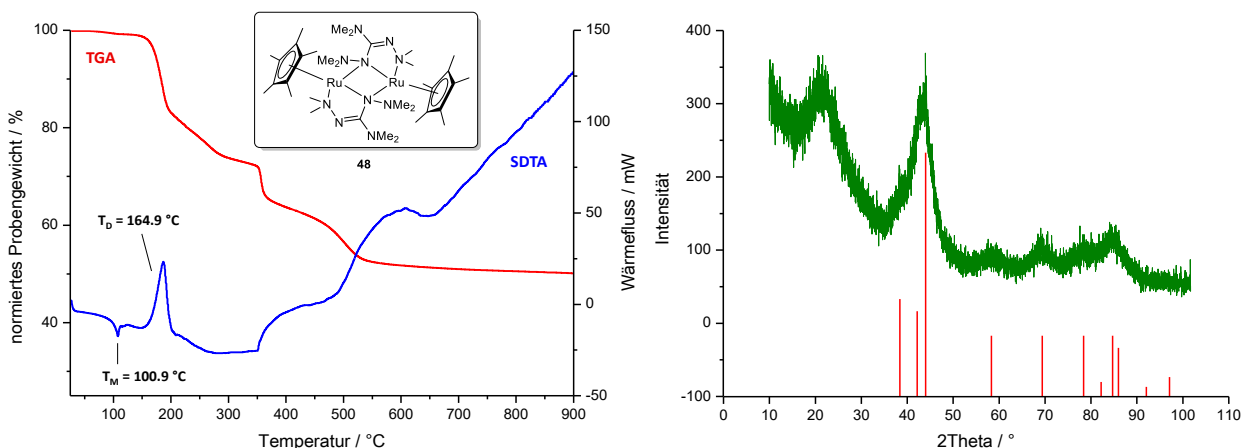


Abbildung 1.46: Links: TGA- (rot) und SDTA-Kurve (blau) von $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{bdmg})]_2$ (**48**) ($25^\circ\text{C} \rightarrow 900^\circ\text{C}$, 10 K/min , N_2 : 30 mL/min). Rechts: RPD des Zersetzungsrückstands (grün) mit literaturbekannten Reflexlagen^[113] für elementares Ruthenium (rot, hexagonal: $P6_3/mmc$).

Tabelle 1.13: Kenngrößen aus TGA und SDTA für $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{bdmg})]_2$ (**48**, $\omega(\text{Ru}) = 23.0\%$).

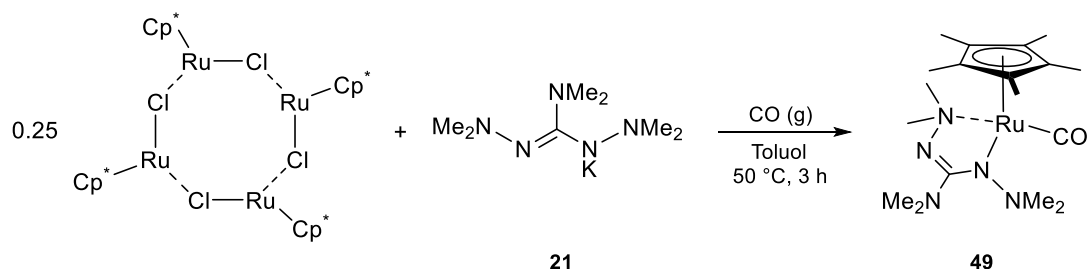
3%-Abbau / $^\circ\text{C}$	166.1
T_{MA} (1. Stufe) / $^\circ\text{C}$	183.7
T_{MA} (2. Stufe) / $^\circ\text{C}$	356.8
T_{MA} (3. Stufe) / $^\circ\text{C}$	501.6
Gesamtmasseabbau / %	49.7
$T_{\text{M}}(\text{Onset})$ / $^\circ\text{C}$	100.9
$T_{\text{D}}(\text{Onset})$ / $^\circ\text{C}$	164.9
$25^\circ\text{C} \rightarrow 900^\circ\text{C}$, 10 K/min , N_2 : 30 mL/min	

Der TGA-Kurvenverlauf entsprach einem dreistufigen Abbau mit jeweils einem definierten Zersetzungsprozess pro Stufe. Der 3%-Abbau lag bei $T = 166.1^\circ\text{C}$ vor, die über die erste Ableitung bestimmten maximalen Abbaugeschwindigkeiten der drei Prozesse lagen bei $T_{\text{MA}} = 183.7^\circ\text{C}$, 350.2°C und 501.6°C . Die gesamte Zersetzung von Verbindung **48** erstreckt sich folglich über einen Temperaturbereich von etwa 500°C . Der über

die SDTA-Kurve ermittelte Beginn der Zersetzung mit $T_D(\text{Onset}) = 164.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ stimmt mit dem Wert für die maximale Abbaugeschwindigkeit der ersten Stufe gut überein. Für die zweite und dritte Stufe konnten über den SDTA-Kurvenverlauf keine entsprechenden Onset-Werte bestimmt werden. Interessanterweise konnte auch ein Schmelzpunkt bei $T_M(\text{Onset}) = 100.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ ermittelt werden, welcher letztlich auch optisch bestätigt wurde. In den vorangegangenen Diskussionen wurde erläutert, dass es nicht möglich war die Verbindung zur weiteren Aufreinigung im Fein- oder Hochvakuum zu sublimieren. Nach Identifizierung des Schmelzpunkts wurde ein erneuter Versuch unternommen Verbindung **48** bei erhöhten Temperaturen unter Normaldruck aus der flüssigen Phase heraus zu verdampfen, um auf diese Weise eine Aufreinigung oder gar den Erhalt von Einkristallen zu bewirken. Dies gelang trotz des prinzipiell ausreichenden Temperaturfensters von gut $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, in welchem die Probe flüssig vorliegt und noch keine Zersetzung eintritt, jedoch nicht. Eine Verdampfbarkeit konnte gemäß diesen Beobachtungen im Labor und durch die massenspektrometrischen Untersuchungen nicht erkannt werden. Dabei gilt es auch den Wert für den 3%-Abbau zu berücksichtigen, welcher bei $T = 166.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ über jenem Wert für die eintretende Zersetzung bei $T_D(\text{Onset}) = 164.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ liegt. Im gesamten vorliegenden Kapitel entspricht dies einem absoluten Einzelfall, da alle anderen beschriebenen Zielverbindungen dieser Arbeit infolge von Sublimations- oder Verdampfungsprozessen bereits einen deutlichen Masseverlust unterhalb ihrer Zersetzung aufweisen. Folglich liegt der 3%-Abbau entweder zwischen dem Schmelz- und dem Zersetzungspunkt oder bei Vorliegen von Sublimationsprozessen sogar unterhalb des Schmelzpunkts. Im Umkehrschluss wird dadurch die definitiv nicht vorhandene Flüchtigkeit der dinuklearen Verbindung $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{bdmg})]_2$ (**48**) nachgewiesen und die Interpretationen der experimentellen Beobachtungen sowie der massenspektrometrischen Untersuchungen bekräftigt.

Trotz der in Bezug auf eine Anwendbarkeit in ALD- und/oder CVD-Prozessen unbrauchbaren Eigenschaften von Verbindung **48** wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie im Rückstand nach den thermischen Analysen eine mikrokristalline Phase an elementarem Ruthenium identifiziert. Diese weisen aufgrund sehr breiter und intensitätsschwacher Signale jedoch auf keine hohe Kristallinität hin. Der Gesamtmasseabbau ist mit 49.7% deutlich weniger, als für das Vorliegen von einzig elementarem Ruthenium erwartet. Folglich muss von einer unselektiven Zersetzung ausgegangen werden.

Die zu Beginn dieses Abschnittes erwähnten Vorarbeiten von YAMAGUSHI *et al.* (vgl. Schema 1.31) sollten im Folgenden auch für weiterführende eigene Arbeiten adaptiert werden. Dabei stand die Synthese eines 18-Valenzelektronenkomplexes auf Basis einer $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{bdmg})]$ -Einheit in Kombination mit einem 2-Elektronen-Donor als zusätzlichem Ligand zur elektronischen Absättigung des Zentralatoms im Fokus der Untersuchungen. Entgegen den genannten Arbeiten wurde jedoch nicht in analoger Weise die isolierte, dinukleare Verbindung **48** mit einem zwei-Elektronen-Donor umgesetzt, sondern $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{bdmg})(\text{CO})]$ (**49**) durch die Umsetzung von $\text{K}(\text{bdmg})$ (**21**) mit 0.25 Äquivalenten an $[\text{RuCl}(\text{Cp}^*)]_4$ unter Einleitung von CO-Gas direkt erhalten (Schema 1.33). $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{bdmg})(\text{CO})]$ (**49**) wurde als brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 35% isoliert und mittels ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie mittels EI(+)-Massenspektrometrie und TGA/SDTA charakterisiert.



Schema 1.33: Darstellung von $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{bdmg})(\text{CO})]$ (**49**).

Im ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{bdmg})(\text{CO})]$ (**49**) wurden vier scharfe Signale in Form von Singulets bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{H}} = 2.98, 2.81, 2.71$ und 1.54 ppm detektiert, für welche sich Integrale gemäß der Anzahl an Protonen von 6:3:3:15 bestimmen lassen. Darüber hinaus wurde ein Signal bei $\delta_{\text{H}} = 2.17$ ppm detektiert, welches stark verbreitert ist und sechs Protonen entspricht. Die Cp^* -Einheit erzeugte dabei die Resonanz bei $\delta_{\text{H}} = 1.54$ ppm, was in guter Übereinstimmung mit der entsprechenden Resonanz für die Verbindung $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{bdmg})]_2$ (**48**) steht. Das Signal bei $\delta_{\text{H}} = 2.81$ ppm kann der NMe_2 -Einheit am quartären Kohlenstoffatom zugeordnet werden. Diese Gruppe kann im Komplex frei rotieren und unterliegt keinen Signalaufspaltungs- oder verbreiterungseffekten infolge der Koordination am Rutheniumatom. Das verbreiterte Signal kann der N -Amino-gebundenen NMe_2 -Gruppe zugeordnet werden. Der Verbreiterung liegt dabei wahrscheinlich ein dynamischer Effekt zugrunde, welcher durch eine eingeschränkte Rotation dieser Gruppe infolge des sterischen Anspruchs des CO - und des Cp^* -Liganden gegeben ist. Die Signale bei $\delta_{\text{H}} = 2.81$ und 2.71 ppm wurden durch die Resonanzen der direkt an das Rutheniumatom gebundenen NMe_2 -Einheit erzeugt. Deren Koordination an das Zentralatom bewirkt eine chemische Inäquivalenz der endo- und exoständigen Methyl-Gruppen ähnlich wie auch für $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{bdmg})]_2$ (**48**) beobachtet. Dass ein CO -Ligand im Komplex vorliegt, konnte anhand des ^{13}C -NMR-Spektrums durch eine Resonanz bei $\delta_{\text{C}} = 210.6$ ppm erkannt werden. Das quartäre Kohlenstoffatom wurde bei $\delta_{\text{C}} = 172.0$ ppm detektiert.

Die $\text{EI}(+)$ -massenspektrometrischen Untersuchungen bestätigten den Erhalt von $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{bdmg})(\text{CO})]$ (**49**) über die hochaufgelöste Detektion eines Signals, welches dem Molekülionenpeak von **49** mit $m/z = 437.1709$ (ber.: $m/z = 437.1729$) zugeordnet werden konnte. Unter den gegebenen Bedingungen konnten Zerfallsprodukte von Verbindung **49** nachgewiesen werden. So wurde beispielsweise hochaufgelöst die Masse des Fragments $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{bdmg})]^+$ detektiert, bei welchem der CO -Ligand abgespalten wurde. Auch das Signal für das Fragment $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)]^+$, sowie für das Fragment $[\text{Ru}(\text{bdmg})]^+$, konnten im Experiment detektiert werden.

Der Komplex $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{bdmg})(\text{CO})]$ (**49**) wurde mittels TGA/SDTA auf seine thermischen Eigenschaften untersucht. Die dabei erhaltenen Messkurven sind in Abbildung 1.47 gezeigt, die dazugehörigen Kenngrößen sind in Tabelle 1.14 zusammengefasst. In der Abbildung ist auch das erhaltene Röntgenpulverdiffraktogramm des Rückstands nach der Zersetzung abgebildet.

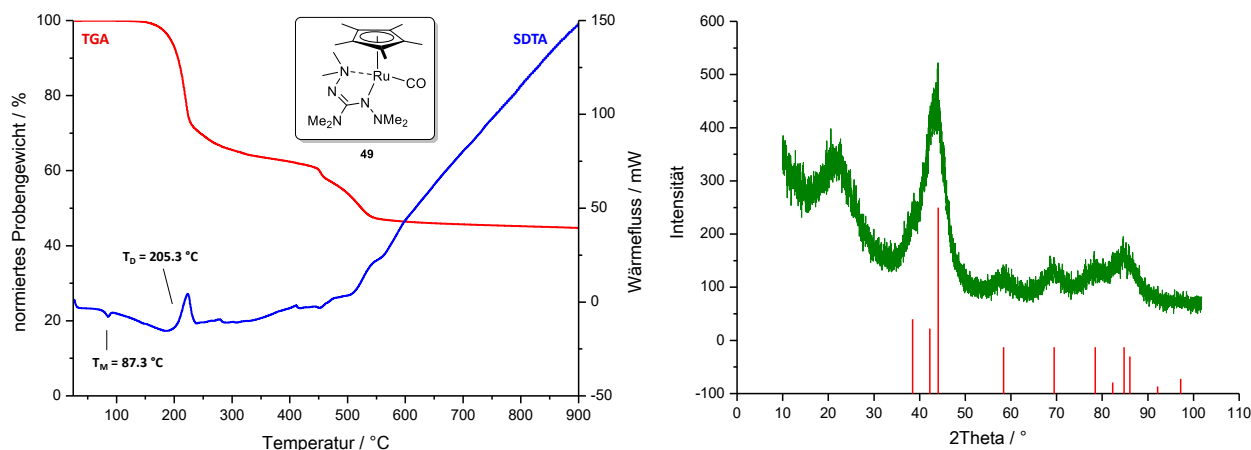


Abbildung 1.47: Links: TGA- (rot) und SDTA-Kurve (blau) von $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{bdmg})(\text{CO})]$ (**49**) ($25\text{ °C} \rightarrow 900\text{ °C}$, 10 K/min , N_2 : 30 mL/min). Rechts: RPD des Rückstands (grün) aus der TGA mit literaturbekannten Reflexlagen^[113] für elementares Ruthenium (rot, hexagonal: $P6_3/mmc$).

Tabelle 1.14: Kenngrößen aus TGA und SDTA für $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{bdmg})(\text{CO})]$ (**49**, $\omega(\text{Ru}) = 22.4\%$).

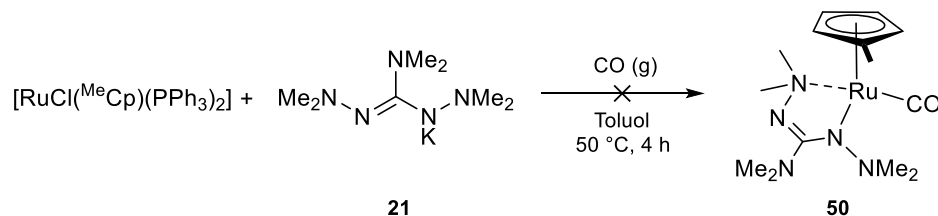
3%-Abbau / °C	183.7
T_{MA} (1. Stufe) / °C	219.1
T_{MA} (2. Stufe, 1. Prozess) / °C	453.5
T_{MA} (2. Stufe, 2. Prozess) / °C	522.0
Gesamtmasseabbau / %	55.2
$T_{\text{M}}(\text{Onset})$ / °C	78.3
$T_{\text{D}}(\text{Onset})$ / °C	205.3
25 °C \rightarrow 900 °C, 10 K/min, N_2 : 30 mL/min	

$[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{bdmg})(\text{CO})]$ (**49**) wies einen zweistufigen Abbau auf, wobei über die erste Ableitung der TGA-Kurve für die erste Stufe ein einziger und für die zweite Stufe zwei separate Zersetzungsprozesse ermittelt wurden. Über die SDTA-Kurve konnte der Beginn der Zersetzung bei $T_{\text{D}} = 205.3\text{ °C}$ bestimmt werden. Zu diesem Prozess kann über die erste Ableitung der TGA-Kurve eine maximale Abbaugeschwindigkeit bei $T_{\text{MA}} = 219.1\text{ °C}$ zugeordnet werden. Der 3%-Abbau von **49** lag bei $T = 183.7\text{ °C}$ vor und befand sich folglich um etwa 22 °C unter dem Zersetzungspunkt. Da der Schmelzpunkt über die SDTA-Kurve mit $T_{\text{M}} = 78.3\text{ °C}$ definiert wurde und deutlich unter dem 3%-Abbau lag, kann davon ausgegangen werden, dass zwar keine Sublimationsprozesse, dafür aber Verdampfungsprozesse vor der Zersetzung eintraten. Dem Wert für den Schmelzpunkt und den 3%-Abbau entsprechend muss die Probe jedoch eine lange Zeit in der flüssigen Phase vorgelegen haben, bevor ein Masseverlust infolge einer Verdampfung eintrat. Mittels optischer Schmelzpunktbestimmung konnten Schmelz- und Zersetzungspunkt zwar validiert werden, eine Verdampfung wurde jedoch nicht beobachtet. Diese konnte letztlich nur nach einigen Minuten bei konstant gehaltenen 180 °C erkannt werden. Die maximalen Abbaugeschwindigkeiten der zwei Prozesse der zweiten Stufe liegen bei $T_{\text{MA}} = 453.5\text{ °C}$ und 522.0 °C . Ein Onset-Wert für den Zersetzungsprozess dieser Stufe konnte über die SDTA-Kurve nicht ermittelt werden. Der Gesamtmasseabbau von 55.2% ist weniger, als für das Vorliegen von einzig elementarem Ruthenium erwartet. Folglich muss von einer unsaubereren Zersetzung ausgegangen werden. Die Untersuchungen des erhaltenen Rückstands mittels Röntgenpulverdiffraktometrie zeigte das Vorliegen einer

mikrokristallinen Phase an elementarem Ruthenium. Die sehr geringe Intensität der Signale in Kombination mit einer starken Verbreiterung wies auf eine geringe Kristallinität der Phasen hin.

Der Komplex $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{bdmg})(\text{CO})]$ (**49**) zeigt somit nur zum Teil gute Eigenschaften in Bezug auf eine Anwendung in ALD- und/oder CVD-Prozessen. So verfügt er mit etwa 78 °C über einen niedrigen Schmelzpunkt und über eine hohe thermische Stabilität in der flüssigen Phase bis zu etwa 180 °C. Ab dieser Temperatur ist eine Verdampfung in einem Temperaturbereich bis etwa 200 °C möglich, was wiederum einem sehr kleinen Temperaturfenster entspricht und wenig Möglichkeiten einer Erhöhung der Verdampfungsrate durch Erhöhung der Prozesstemperatur ermöglicht. Die Ermittlung solcher Verdampfungsraten über isotherme TGA/SDTA-Messungen stände daher im Fokus möglicher Folgeuntersuchungen. Jedoch muss auch erkannt werden, dass die Verbindungsklasse der Ruthenium-Cyclopentadienyl-Komplexe zu einer unsauberen Zersetzung neigt, welche sich in den niedrigen Gesamtmasseabbauten von sowohl $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{bdmg})]_2$ (**48**) als auch $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{bdmg})(\text{CO})]$ (**49**) zeigte. Grund dafür könnte unter anderem die Mehrstufigkeit des jeweiligen Abbaus von **48** und **49** sein, welche die Abscheidung von reinem elementarem Ruthenium nicht realisierbar erscheinen lassen. Dieses Problem könnte durch den Einsatz von H_2 als Trägergas umgangen werden.

In einem weiteren Versuch sollte die Bildung eines Ruthenium(II)-Komplexes mit einem unsymmetrischen Cyclopentadienyl-Liganden untersucht werden. Die Motivation bestand darin, durch die geringere Symmetrie dieses Liganden den Schmelzpunkt der Zielverbindung abzusenken und sie flüchtiger zu machen. Als Ligand sollte dabei der Monomethyl-Cyclopentadienyl-Ligand ($^{\text{Me}}\text{Cp}$) zum Einsatz kommen. Die Synthesestrategie bestand in der Verwendung von $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{bdmg})(\text{CO})]$ (**49**) als Präkursor. Unter gleichen Reaktionsbedingungen, wie bei der Darstellung von $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{bdmg})(\text{CO})]$ (**49**), konnte $[\text{Ru}(^{\text{Me}}\text{Cp})(\text{bdmg})(\text{CO})]$ (**50**) jedoch nicht erhalten werden (Schema 1.34).

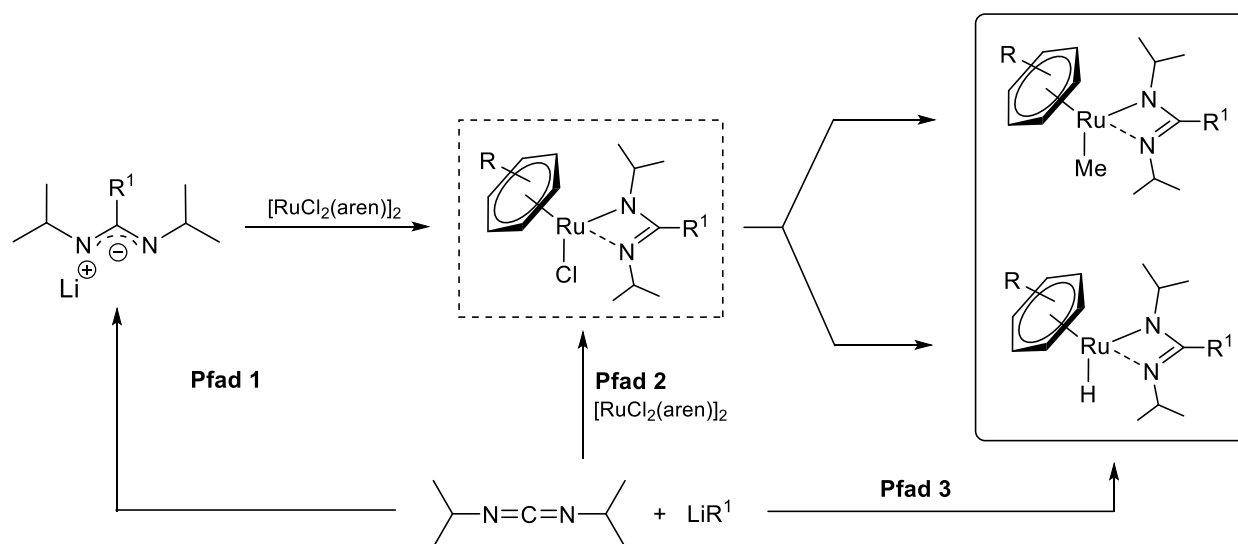


Schema 1.34: Versuchte Darstellung von $[\text{Ru}(^{\text{Me}}\text{Cp})(\text{bdmg})(\text{CO})]$ (**50**).

Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch im Feinvakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit und das *n*-Hexan-Extrakt des erhaltenen Rückstands filtriert. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile des Filtrats im Feinvakuum wurde ein rot-orangefarbenes Öl als Rohprodukt erhalten. In Untersuchungen dieses Öls mittels ^1H -NMR-Spektroskopie konnten der Zielverbindung **50** keine der detektierten Signale zweifelsfrei zugeordnet werden. Das erhaltene Spektrum wies auf eine unselektive Reaktion hin. Auch in Untersuchungen des Rückstands mittels EI(+)-Massenspektrometrie konnte weder ein Signal für den Molekülionenpeak von **50**, noch Signale für (rutheniumhaltige) Fragmente detektiert werden. Bei dem Versuch einer Umkondensation im Feinvakuum bei 40 °C wurde eine Zersetzung des Rohproduktes beobachtet.

1.3.3.2 Flüchtige Ruthenium-Komplexe mit klassischen *N*-Organo-substituierten Amidinat- und Guanidinat-Liganden

In diesem Kapitel werden Ruthenium(II)-Komplexe auf Basis von *N*-Organo-Amidinat- und -Guanidinat-Liganden beschrieben. Die *N*-Organo-Substitution entspricht dabei stets einer *iso*-Propyl-Gruppe, was für eine gute Vergleichbarkeit der Zielverbindungen sowohl untereinander, als auch mit anderen flüchtigen Metall-Komplexen dieser Arbeit ermöglichen soll. Die vorgestellten Verbindungen weisen alle die allgemeine Form $[\text{RuX}(\text{aren})(\text{L})]$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Me}, \text{H}$, $\text{aren} = \text{Benzol}, \textit{para}$ -Cymol und $\text{L} = \text{bima}$ oder bidmg . Dabei sind drei grundlegend verschiedene Synthesen denkbar, unter welchen die für die jeweils im Fokus stehende Verbindung die beste herausgearbeitet wird. Alle Reaktionspfade verlaufen zunächst über die Reaktion von *N,N'*-Di-*iso*-propylcarbodiimid mit MeLi oder LiNMe₂. Mit Letzterem wird entsprechend ein Guanidinat-Ligand erzeugt, mit MeLi der analoge Amidinat-Ligand.²⁷ Pfad 1 verläuft über die Isolierung der entstehenden Lithium-Verbindung und deren Folgereaktion mit dem Ru(II)-Präkursor zur $[\text{Ru}]\text{Cl}$ -Spezies, welche dann für Salz-eliminierungsreaktionen zu den $[\text{Ru}]\text{Me}$ - und $[\text{Ru}]\text{H}$ -Spezies zur Verfügung steht. Pfad 2 entspricht derselben Vorgehensweise wie für Pfad 1, jedoch ohne Isolierung der entstehenden Lithium-Verbindung. Diese wird im Gemisch *in situ* mit dem entsprechenden Ru(II)-Präkursor unter Erhalt der $[\text{Ru}]\text{Cl}$ -Spezies umgesetzt. Pfad 3 kombiniert alle Reaktionsschritte in einer Eintopfsynthese unter direktem Erhalt der $[\text{Ru}]\text{Me}$ - und $[\text{Ru}]\text{H}$ -Spezies.



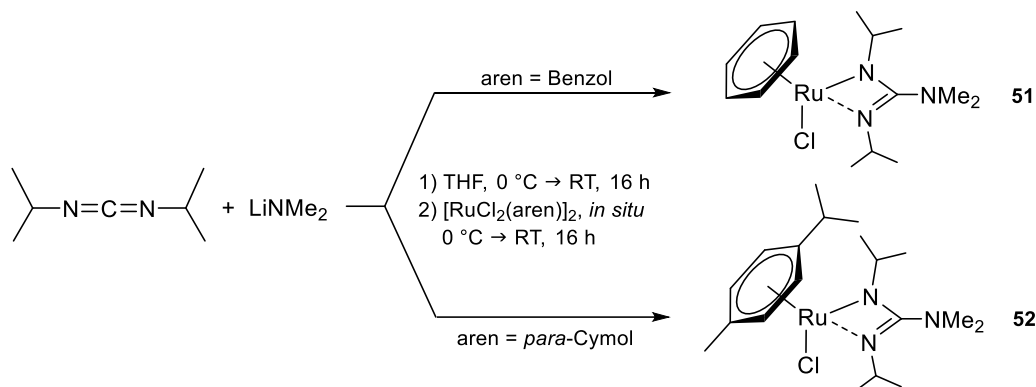
Schema 1.35: Darstellung der Komplexe $[\text{RuX}(\text{aren})(\text{L})]$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Me}, \text{H}$, $\text{aren} = \text{Benzol}, \textit{para}$ -Cymol, $\text{L} = \text{bima}$, bidmg über drei mögliche Synthesepfade (**Pfad 1–Pfad 3**).

²⁷ Auf die Ligandsynthesen und -isolierungen wird im Folgenden nicht mehr eingegangen. Diese sind Kapitel 1.3.1.1 zu entnehmen

Beschreibung von Komplexen der Art $[\text{RuCl}(\text{aren})(\text{L})]$ mit $\text{aren} = \text{Benzol}$, para-Cymol und $\text{L} = \text{bidmg}$, bima

Es zeigte sich, dass Pfad 1 (vgl. Schema 1.35) für die Ruthenium-Amidinat-Komplexe zielführend ist, da über die *in situ* Umsetzungen gemäß Pfad 2 keine entsprechenden $[\text{Ru}]\text{Cl}$ -Spezies isolierbar waren. Demgegenüber stehen die Ruthenium-Guanidinat-Komplexe, welche recht selektiv über die *in situ* Umsetzungen erhalten wurden und für welche die Isolierung der Lithium-Verbindung in vorangegangenen Kapiteln bereits als nicht zielführend diskutiert wurde (vgl. Kapitel 1.3.1.1). Die Diskussion der folgenden Ergebnisse wird mit der Beschreibung der $[\text{Ru}]\text{Cl}$ -Spezies beginnen, mit den $[\text{Ru}]\text{Me}$ -Spezies fortfahren und mit den $[\text{Ru}]\text{H}$ -Spezies abschließen. Dabei werden die Verbindungen einer Spezies untereinander verglichen.

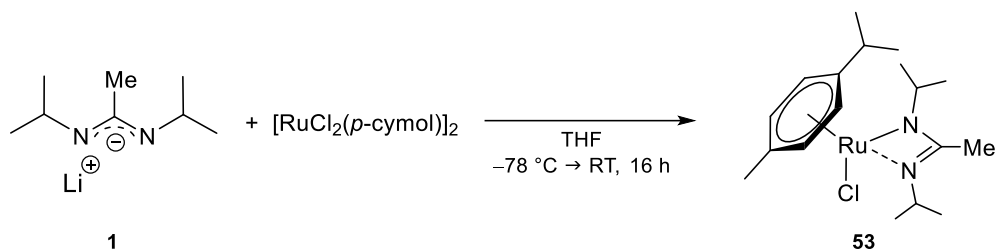
Schema 1.36 zeigt die Synthese der guanidinatbasierten Ruthenium-Komplexe $[\text{RuCl}(\text{benzol})(\text{bidmg})]$ (**50**) und $[\text{RuCl}(p\text{-cymol})(\text{bidmg})]$ (**51**), welche über den in Schema 1.35 gezeigten Pfad 2 verlaufen. Dabei wurde N,N' -Di-*iso*-propylcarbodiimid und LiNMe_2 in THF bei 0 °C über eine Reaktionszeit von 16 Stunden umgesetzt. Die anfängliche Suspension ging in eine klare, gelbliche Lösung über, welche nach Abkühlen auf 0 °C mit dem Präkursor $[\text{RuCl}_2(\text{benzol})]_2$ oder $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymol})]_2$ umgesetzt wurde. $[\text{RuCl}(\text{benzol})(\text{bidmg})]$ (**51**) wurde als dunkelroter Feststoff mit einer Ausbeute von 46% erhalten, $[\text{RuCl}(p\text{-cymol})(\text{bidmg})]$ (**52**) als gelb-orangefarbener Feststoff mit einer Ausbeute von 91%. Die Zielverbindungen konnten beide nach ihrer Aufarbeitung mittels Sublimation im Feinvakuum bei 120 °C (**51**) bzw. 70 °C (**52**) aufgereinigt werden. Die Charakterisierung beider Verbindungen erfolgte mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie sowie mittels EI(+)-Massenspektrometrie, Elementaranalyse, Einkristallstrukturanalyse und TGA/SDTA.



Schema 1.36: Darstellung von $[\text{RuCl}(\text{benzol})(\text{bidmg})]$ (**51**) und $[\text{RuCl}(p\text{-cymol})(\text{bidmg})]$ (**52**) nach Pfad 2 (Schema 1.35).

Wie bereits erwähnt gelang eine *in situ* Darstellung des Amidinat-Komplex $[\text{Ru}(p\text{-cymol})(\text{bima})]$ (**53**) nach Pfad 2 (Schema 1.35) nicht. Verbindung **53** wurde gemäß Schema 1.37 über die Vorlage von $\text{Li}(\text{bima})$ (**1**) in THF bei -78 °C und Zugabe von $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymol})]_2$ dargestellt. Die tiefen Temperaturen einhergehend mit einem langsamen Erwärmen des Gemischs auf Raumtemperatur über einen Zeitraum von 16 Stunden führten zu deutlich höheren Ausbeuten, als für eine analoge Umsetzung bei 0 °C beobachtet wurde. Wurde dieses Vorgehen nicht eingehalten, war bei Zugabe des Präkursors unmittelbar eine Zersetzung anhand einer Farbänderung zu schwarz erkennbar. Über die Reaktionsführung bei tiefen Temperaturen konnte Verbindung **53** mit einer Ausbeute von 29% erhalten werden. $[\text{RuCl}(p\text{-cymol})(\text{bima})]$ (**53**) wurde über Sublimation im Feinvakuum bei 120 °C isoliert und mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie sowie EI(+)-Massen-

spektrometrie, Elementaranalyse, Einkristallstrukturanalyse und TGA/SDTA charakterisiert. Die Darstellung eines Ruthenium-Amidinat-Komplexes mit Benzol als Aren-Ligand wurde wegen der geringen Ausbeute der [Ru]Cl-Vorstufe nicht verfolgt.



Schema 1.37: Darstellung von [RuCl(*p*-cymol)(bima)] (**53**) nach Pfad 1 (Schema 1.35).

Abbildung 1.48 zeigt die Gegenüberstellung der erhaltenen ^1H -NMR-Spektren von [RuCl(benzol)(bidmg)] (**51**), [RuCl(*p*-cymol)(bidmg)] (**52**) und [RuCl(*p*-cymol)(bima)] (**53**).

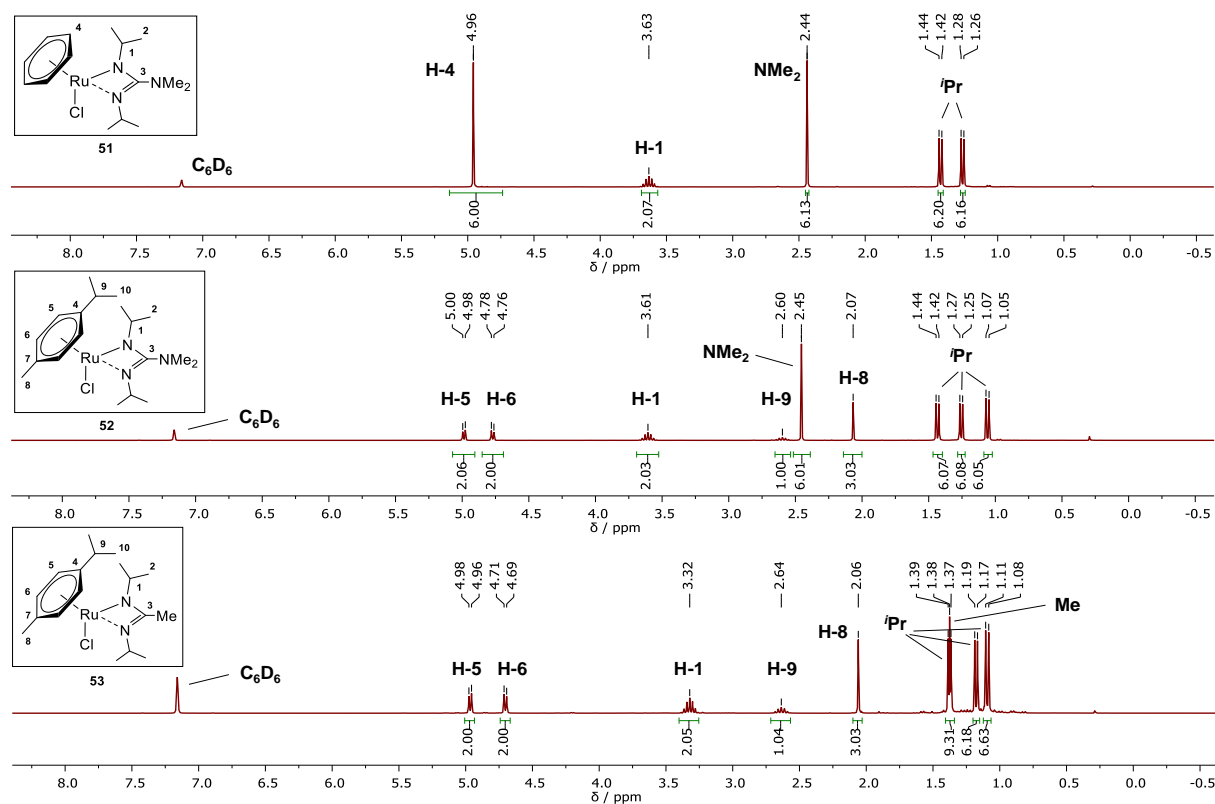


Abbildung 1.48: ^1H -NMR-Spektren von [RuCl(benzol)(bidmg)] (**51**, oben), [RuCl(*p*-cymol)(bidmg)] (**52**, mittig) und [RuCl(*p*-cymol)(bima)] (**53**, unten) (CDCl_3 , 300.2 MHz, 300 K).

In den NMR-spektroskopischen Untersuchungen erfahren die Aren-Liganden deutliche Verschiebungen durch die Koordination an das jeweilige Rutheniumatom. So sind sowohl die Resonanzen für die sechs Protonen des Benzol-Liganden bei $\delta_{\text{H}} = 4.96$ ppm als auch die Resonanzen für die Protonen am aromatischen Zyklus des *para*-Cymol-Liganden bei $\delta_{\text{H}} = 4.99$ und 4.77 ppm (**52**) bzw. bei $\delta_{\text{H}} = 4.97$ und 4.70 ppm (**53**) deutlich hochfeld-

verschoben in Bezug zu den freien Aren-Liganden.^[121,122] Die beiden Signale für den *para*-Cymol-Liganden spalten jeweils zu einem Dublett auf und lassen sich anhand der Kopplungskonstanten von etwa 5.8 Hz einander zuordnen. Bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{H}} = 3.63$ (**51**), 3.61 (**52**) und 3.32 ppm (**53**) wurden die Resonanzen für das Proton der *N*-Organo-gebundenen *iso*-Propyl-Gruppe des Guanidinat- bzw. Amidinat-Liganden in Form eines Septetts detektiert. Für die Komplexe **52** und **53** wurde darüber hinaus ein weiteres Septett bei $\delta_{\text{H}} = 3.60$ (**51**) und 3.64 (**52**) detektiert, welches anhand des Verhältnis zu dem dazu hochfeldverschobenen Septett von 1:2 der *iso*-Propyl-Gruppe des Aren-Liganden zugeordnet werden kann. Die Protonen der Methyl-Einheiten in den *iso*-Propyl-Gruppen der *para*-Cymol-Liganden und auch der Guanidinat- bzw. -Amidinat-Liganden erzeugen Resonanzen bei chemischen Verschiebungen von etwa 1.50–1.00 ppm. Dabei liegt keine chemische Äquivalenz der *iso*-Propyl-Gruppen vor, was für eine geringe Symmetrie der Verbindungen spricht. Für den Amidinat-Komplex [RuCl(*p*-cymol)(bima)] (**53**) ist das Signal für die Resonanz der Methyl-Gruppe am quartären Kohlenstoffatom bei $\delta_{\text{H}} = 1.38$ ppm durch ein Signal für eine der *iso*-Propyl-Gruppen überlagert. Die Signale für die NMe₂-Gruppen der Guanidinat-Ligandrückgrate der Verbindungen **51** und **52** wurden bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{H}} = 2.44$ (**51**) und 2.45 (**52**) ppm detektiert. Die Hochfeldverschiebung gegenüber der vergleichbaren Methyl-Gruppe von Komplex **53** ist dabei durch die stärkere Entschirmung der Protonen infolge der räumlichen Nähe zum Amin-Stickstoffatom bedingt.

In den EI(+)-massenspektrometrischen Untersuchungen konnte für jeden der hier diskutierten Komplexe eine hochaufgelöste Masse erhalten werden. Diese wurde für [RuCl(benzol)(bidmg)] (**51**) bei $m/z = 385.0859$ (ber.: $m/z = 385.08587$), für [RuCl(*p*-cymol)(bidmg)] (**52**) bei $m/z = 441.148$ (ber.: $m/z = 441.1485$) und für den Komplex [RuCl(*p*-cymol)(bima)] (**53**) bei $m/z = 412.1220$ (ber.: $m/z = 412.1219$) detektiert. Im Spektrum von Verbindung **51** wurde ein Basispeak bei etwa $m/z = 269$ detektiert, der keinem Fragment zugeordnet werden konnte. Auch im Fall von Verbindung **53** wurde ein intensitätsstarkes Signal bei einem verhältnismäßig hohen Masse zu Ladungsverhältnis von etwa $m/z = 375$ detektiert, das ebenfalls keinem Fragment zugeordnet werden konnte. Der Basispeak im Massenspektrum von Komplex **53** entspricht etwa $m/z = 42$, was einem *iso*-Propyl-Fragment zugeordnet werden kann. Dies verweist auf eine gewisse Labilität der *N*-Organo-Einheit des Ligandrückgrats unter den gegebenen Bedingungen, da es sich um das stabilste Fragment handelt. Der Basispeak im Massenspektrum von Verbindung **52** wurde bei einem deutlich niedrigeren Masse zu Ladungsverhältnis mit etwa $m/z = 71$ detektiert und kann dem Cynamid-Fragment [N-C-NMe₂]⁺ zugeordnet werden.

Von den beiden Komplexen [RuCl(benzol)(bidmg)] (**51**) und [RuCl(*p*-cymol)(bidmg)] (**52**) konnten für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle durch Lagerung einer *n*-Hexan-Lösung des Komplexes bei -26 °C (**51**) bzw. durch Eindampfen einer *n*-Hexan-Lösung im Feinvakuum (**52**) erhalten werden. Verbindung **51** kristallisierte in Form brauner Blöcke im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Komplex- und einem fehlgeordneten Benzol-Molekül in der asymmetrischen Einheit, sowie vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Verbindung **52** kristallisierte in Form orangefarbener Blöcke im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei unabhängige Komplex-Moleküle. Eine der *iso*-Propyl-Gruppen des Ligandrückgrats

ist fehlgeordnet. Die erhaltenen Strukturen sind in Abbildung 1.49 gezeigt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1.15 gegenübergestellt.

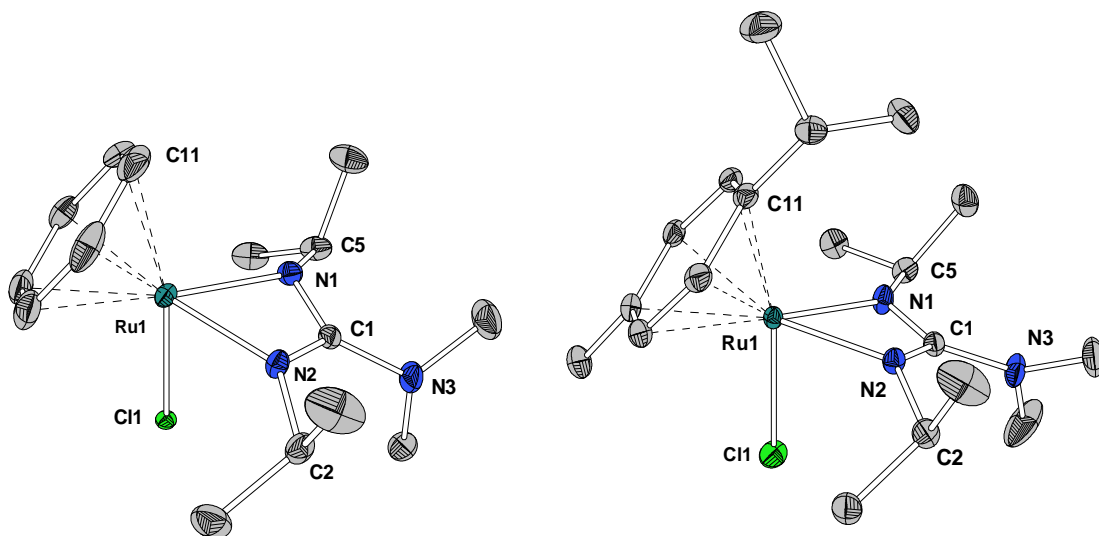


Abbildung 1.49: Molekülstrukturen von [RuCl(benzol)(bidmg)] (**51**, links) und [RuCl(*p*-cymol)(bidmg)] (**52**, rechts). Wasserstoffatome und Fehlordnungen sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Tabelle 1.15: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für [RuCl(benzol)(bidmg)] (**51**) und [RuCl(*p*-cymol)(bidmg)] (**52**).

Verbindung 51 / Å		Verbindung 52 / Å		Verbindung 51 / °		Verbindung 52 / °	
Ru1-Cl1	2.4147(4)	2.4316(4)	N1-Ru1-N2	62.18(4)	62.25(4)		
Ru1-N1	2.1132(11)	2.0806(12)	Cl1-Ru1-N1	85.58(3)	82.99(3)		
Ru1-N2	2.0783(10)	2.1090(12)	Cl1-Ru1-N2	84.33(3)	87.14(3)		
Ru1-E*	1.661	1.668	N1-C1-N2	109.49(11)	109.21(10)		
C1-N1	1.3290(17)	1.3229(18)	E*-Ru1-N1	136.75	137.41		
C1-N2	1.3216(16)	1.3340(18)	C11-Ru1-N2-C1	107.55(8)	95.60(8)		
C1-N3	1.4070(18)	1.3916(18)					

E*: 6-Punkte-Ebene des Arens (Schwerpunkt des Arens als Referenzpunkt).

Die Koordinationssphäre um die Rutheniumatome kann in beiden Fällen als verzerrt pseudo-oktaedrisch beschrieben werden, wobei die Chlorido-Liganden jeweils eine der axialen Positionen besetzen, die Guanidinat-Liganden zwei der vier äquatorialen Positionen und der jeweilige η^6 -gebundene Aren-Ligand die verbliebene Halbseite. Diese Anordnung wird auch als *three-legged-piano-stool*-Geometrie bezeichnet.^[123] Der geometrische Mittelpunkt beider Aren-Liganden weist einen nahezu gleichen Abstand von 1.66 Å (**51**) und 1.67 Å (**52**) zum Ru1-Atom auf. Die Werte stimmen mit strukturverwandten Komplexen gut überein (vgl. Abbildung 1.50).^[123] Der axiale Chlorido-Ligand steht mit Winkeln von etwa 85.6° und 84.3° (**51**) sowie etwa 83.0° und 87.1° (**52**) nahezu orthogonal zu den beiden am Zentralatom koordinierenden Stickstoffatomen N1 und N2. Die Abweichungen zu einer perfekt rechtwinkligen Anordnung sind durch die Wechselwirkungen mit dem Aren-Liganden gegeben. Die beiden Torsionswinkel zwischen C11-Ru1-N2-C1 von etwa 107.6° (**51**) und 95.6° (**52**) verdeutlichen die halbseitige Koordination der Aren-Liganden im Oktaeder. Die Ru-Cl-Bindungslängen unterscheiden sich mit etwa 2.41 Å (**51**) und 2.43 Å (**52**) nur geringfügig und liegen im Bereich literaturbekannter

Werte.^[124] Die geringfügig höhere Bindungslänge in Komplex **52** könnte dabei durch die Donor-Eigenschaft des *para*-Cymol-Liganden bedingt sein, welche stärker ausgeprägt sein sollte, als im Fall des Benzol-Liganden und somit eine Verlängerung der dazu *trans*-ständigen Bindung bewirken. Die Bindungslängen der zu den Zentralatomen koordinierenden Stickstoffatome unterscheiden sich mit jeweils etwa 2.11 Å und 2.08 Å nur geringfügig und verdeutlichen die Delokalisation von Elektronendichte im Ligandenrückgrat. Diese wird auch anhand der nahezu gleichen Werte für die Bindungslängen C1-N1 und C1-N2, welche zwischen 1.32 Å und 1.33 Å liegen, deutlich.

Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, ist der Komplex [RuCl(*p*-cymol)(bima)] (**53**) literaturbekannt.^[123] Eine Einkristallstrukturanalyse von **53** wurde jedoch nicht beschrieben, sodass kein direkter Vergleich mit den eigens erhaltenen Strukturdaten möglich ist. In derselben Publikation werden auch strukturverwandte Amidinat-Verbindungen mit primären Aminen strukturell charakterisiert (Abbildung 1.50). Bei Betrachtung der angegebenen Bindungslängen und -winkel wird ersichtlich, dass sich alle Werte in nahezu denselben Bereichen befinden, wie auch für [RuCl(benzol)(bidmg)] (**51**) und [RuCl(*p*-cymol)(bidmg)] (**52**) beschrieben. Im Rahmen dieser Dissertation konnten folglich die bereits literaturbekannten Strukturdaten von Komplexen der Form [RuCl(aren)(guanidin)] um zwei weitere Beispiele erweitert werden.

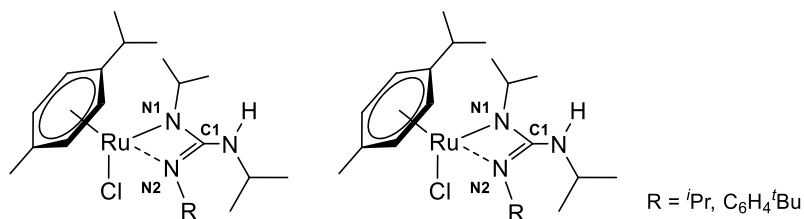


Abbildung 1.50: Strukturverwandte, literaturbekannte Komplexe mit vorhandenen Daten zur jeweiligen Einkristallstrukturanalyse.²⁸ Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel /°: Ru1-Cl1: 2.4284(6)/2.4147(9), Ru1-N1: 2.1196(19)/2.108(3), Ru1-N2: 2.076(2)/2.085(3), Ru1-E*: 1.66433(17)/1.6655(2), C1-N1: 1.385(3)/1.375(4), C1-N2: 1.322(3)/1.338(4), N1-Ru1-N2: 62.19(8)/62.3(1), Cl1-Ru1-N1: 87.86(6)/85.33(8), E*-Ru1-N1: 134.97(5)/135.12(8), N1-C1-N2: 109.0(2)/109.3(3).^[123]

Die Komplexe [RuCl(benzol)(bidmg)] (**51**), [RuCl(*p*-cymol)(bidmg)] (**52**) und [RuCl(*p*-cymol)(bima)] (**53**) wurden mittels TGA/SDTA im Hinblick auf ihre thermischen Eigenschaften untersucht. Die erhaltenen Messkurven sind in Abbildung 1.51 gezeigt, die dazugehörigen Kenngrößen sind in Tabelle 1.16 zusammengefasst. Darüber hinaus sind in der Abbildung die TGA-Kurven aller drei Komplexe für eine bessere Vergleichbarkeit zusammen abgebildet.

²⁸ Die Atombezeichnungen wurden zur besseren Vergleichbarkeit jenen der Verbindungen **51** und **52** angepasst und entsprechen nur bedingt den in der Literatur verwendeten Bezeichnungen.

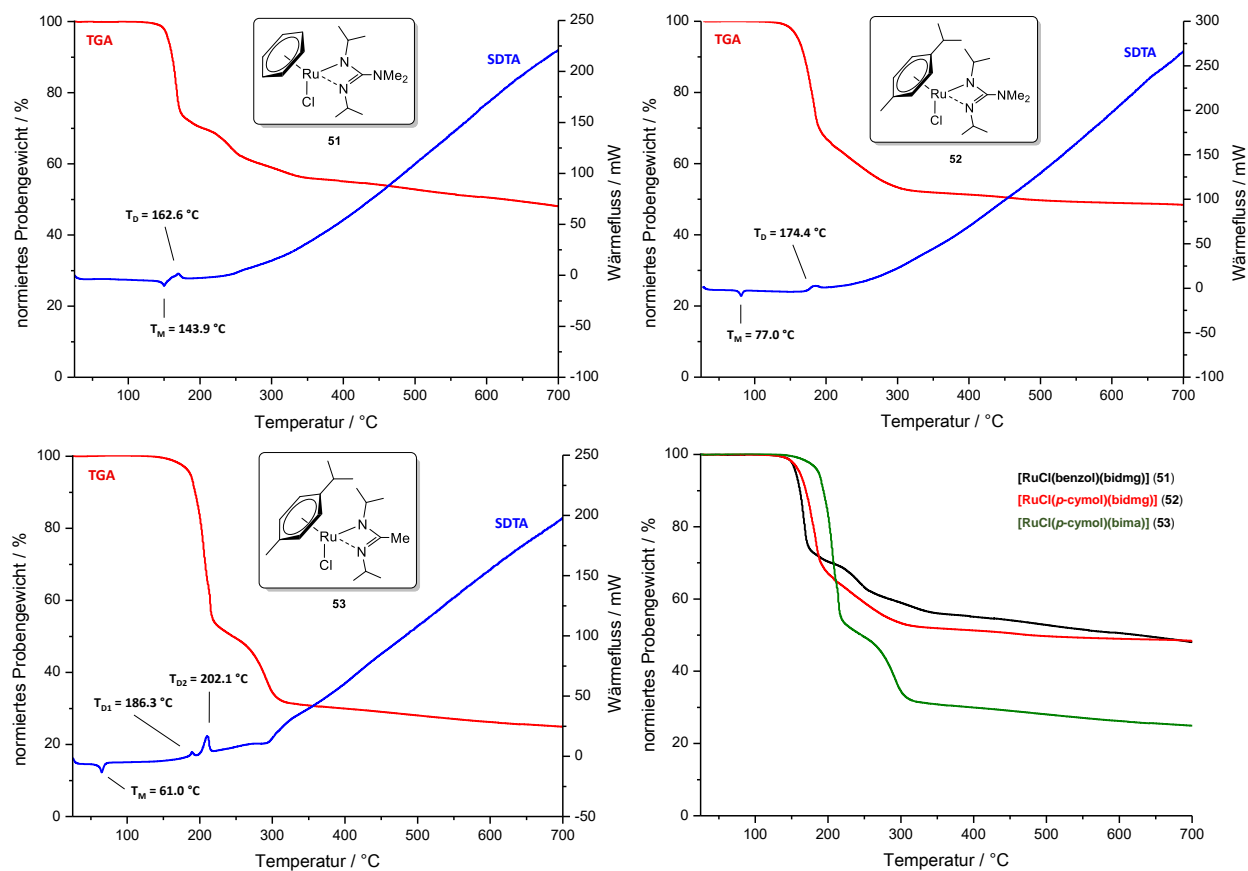


Abbildung 1.51: TGA- (rot) und SDTA-Kurve (blau) von $[\text{RuCl}(\text{benzol})(\text{bidmg})]$ (**51**, oben links), $[\text{RuCl}(p\text{-cymol})(\text{bidmg})]$ (**52**, oben rechts) und $[\text{RuCl}(p\text{-cymol})(\text{bima})]$ (**53**, unten links) ($25\text{ °C} \rightarrow 700\text{ °C}$, 10 K/min , N_2 : 30 mL/min) sowie TGA-Kurven von **51–53** im Vergleich (unten rechts).

Tabelle 1.16: Kenngrößen aus TGA/SDTA für $[\text{RuCl}(\text{benzol})(\text{bidmg})]$ (**51**, $\omega(\text{Ru}) = 26.3\%$), $[\text{RuCl}(p\text{-cymol})(\text{bidmg})]$ (**52**, $\omega(\text{Ru}) = 22.9\%$), und $[\text{RuCl}(p\text{-cymol})(\text{bima})]$ (**53**, $\omega(\text{Ru}) = 24.5\%$).

	51	52	53
3%-Abbau / °C	152.3	155.1	179.3
T_{MA} (1. Prozess) / °C	166.7	183.5	205.8
T_{MA} (2. Prozess) / °C	243.3	-	292.5
Gesamtmasseabbau / %	52.0	51.4	75.0
$T_M(\text{Onset})$ / °C	143.9	77.0	61.0
$T_{D1}(\text{Onset})$ / °C	162.6	174.4	186.3
$T_{D2}(\text{Onset})$ / °C	-	-	202.1

$25\text{ °C} \rightarrow 700\text{ °C}$, 10 K/min , N_2 : 30 mL/min .

Die Verbindungen $[\text{RuCl}(\text{benzol})(\text{bidmg})]$ (**51**), $[\text{RuCl}(p\text{-cymol})(\text{bidmg})]$ (**52**) und $[\text{RuCl}(p\text{-cymol})(\text{bima})]$ (**53**) weisen in der TGA einen einstufigen Abbau auf, wobei für die Komplexe **51** und **53** zwei Zersetzungsprozesse, welche sich überlagern, dem Abbau zugrunde liegen. Der 3%-Abbau liegt für **51** mit $T = 152.3\text{ °C}$ und **52** mit $T = 155.1\text{ °C}$ im selben Bereich, wohingegen jener von **53** mit $T = 179.3\text{ °C}$ deutlich höher liegt. Über die SDTA-Kurven konnte für $[\text{RuCl}(\text{benzol})(\text{bidmg})]$ (**51**) mit $T_M = 143.9\text{ °C}$ der mit Abstand höchste Schmelzpunkt bei Vergleich dieser drei Verbindungen bestimmt werden. Demgegenüber stehen die weitaus niedriger

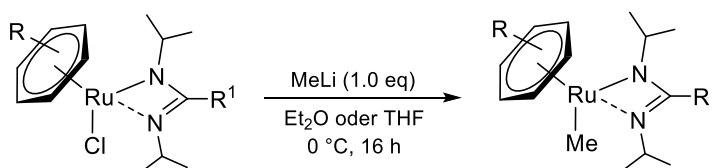
liegenden Schmelzpunkte von $[\text{RuCl}(p\text{-cymol})(\text{bidmg})]$ (**52**) mit $T_M = 77.0\text{ }^\circ\text{C}$ und $[\text{RuCl}(p\text{-cymol})(\text{bima})]$ (**53**) mit $T_M = 61.0\text{ }^\circ\text{C}$. Dabei korreliert eine höhere Symmetrie im Festkörper mit einem in der Folge höheren Schmelzpunkt. Komplex **51** weist im Vergleich mit den beiden anderen Komplexen neben einem hohen Schmelzpunkt einen weiteren Nachteil in Bezug auf eine potentielle Anwendung dieser Verbindungen in ALD- und/oder CVD-Prozessen auf. So konnte für Komplex **51** ein Zersetzungspunkt von $T_D = 162.6\text{ }^\circ\text{C}$ bestimmt werden, welcher dem Schmelzpunkt unmittelbar folgt. Es wäre entsprechend nicht möglich, Komplex **51** aus der flüssigen Phase kontrolliert und zersetzungsfrei zu verdampfen. Dies wird besonders bei der Betrachtung des 3%-Abbaus deutlich, welcher mit $T = 152.3\text{ }^\circ\text{C}$ genau zwischen den Onset-Werten für Schmelz- und Zersetzungspunkt liegt. $[\text{RuCl}(p\text{-cymol})(\text{bidmg})]$ (**52**) und $[\text{RuCl}(p\text{-cymol})(\text{bima})]$ (**53**) weisen hingegen ein breites Temperaturfenster von etwa $78\text{ }^\circ\text{C}$ (**52**) und sogar etwa $118\text{ }^\circ\text{C}$ (**53**) auf, bei welchem eine Verdampfung der Verbindungen unterhalb des 3%-Abbaus möglich wäre.

Für die Verbindungen **51** und **52** ist der jeweilige Gesamtmasseabbau deutlich weniger als für das Vorliegen von nur elementarem Ruthenium zu erwarten wäre. Folglich ist von einer unselektiven Zersetzung auszugehen. Hingegen liegt der Gesamtmasseabbau von Verbindung **53** sehr gut in dem Bereich, in welchem elementares Ruthenium rechnerisch vorliegen könnte. Jedoch konnten mittels optischer Schmelzpunktbestimmungen deutliche Sublimations- und Verdampfungsprozesse dieser Verbindungen vor ihrem Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt beobachtet werden, sodass die erhaltenen Werte für den Gesamtmasseabbau nicht gedeutet werden können. Entsprechend kann auch bei Verbindung **53** von einer unselektiven Zersetzung ausgegangen werden. Dieser Befund äußert sich auch darin, dass in den Untersuchungen der nach der TGA erhaltenen Rückstände mittels Röntgenpulverdiffraktometrie nur im Fall von **51** Hinweise auf das Vorliegen von elementarem Ruthenium gefunden wurden, für die beiden anderen Komplexe konnten keine kristallinen Phasen in den Rückständen bestimmt werden.

Zusammenfassend lässt sich im Hinblick auf ein angestrebtes, breites Temperaturfenster für eine Verdampfung ein gewisses Potential der Komplexe $[\text{RuCl}(p\text{-cymol})(\text{bidmg})]$ (**52**) und $[\text{RuCl}(p\text{-cymol})(\text{bima})]$ (**53**) erkennen. Jedoch weisen alle Verbindungen auf unselektive Zersetzungen hin, bei welchen keine Indizien für das Vorliegen kristalliner Phasen an elementarem Ruthenium gefunden wurden.

Beschreibung von Komplexen der Art $[\text{RuMe}(\text{aren})(\text{L})]$ mit $\text{aren} = \text{Benzol}$, para-Cymol und $\text{L} = \text{bidmg}$, bima

In den folgenden Untersuchungen wurde ausgehend von den Komplexen $[\text{RuCl}(\text{benzol})(\text{bidmg})]$ (**51**) $[\text{RuCl}(p\text{-cymol})(\text{bidmg})]$ (**52**) und $[\text{RuCl}(p\text{-cymol})(\text{bima})]$ (**53**) die Substitution des Chlorido-Liganden durch einen Methyl-Liganden untersucht. Die Motivation dahinter bestand einerseits in der Verringerung des Molekulargewichts der jeweiligen Zielverbindungen und andererseits im Entfernen von Chlor als Bestandteil dieser potentiellen Präkursoren. Als solche wären diese für eine Anwendung in CVD- und/oder ALD-Prozessen nur bedingt von Interesse, da der Einbau von Halogen-Störstellen in Dünnschichten zu einer Herabsetzung der Qualität der erzeugten Schichten führt. Die Substitution gelang bei allen drei Komplexen gemäß Schema 1.38 durch Umsetzung der $[\text{Ru}]\text{Cl}$ -Vorstufen **51** bis **53** mit äquimolaren Mengen an Methyllithium in Diethylether oder THF bei einer Temperatur von 0 °C. Nach Aufarbeitung konnten die Zielverbindungen aus den eingedampften Rückständen im Feinvakuum zwischen 45 °C (**54**, **55**) und 110 °C (**56**) mittels Kondensation isoliert werden. $[\text{RuMe}(\text{benzol})(\text{bidmg})]$ (**54**) wurde dabei mit einer Ausbeute von 49% als braunes Öl erhalten, welches nach Lagerung bei Raumtemperatur nach einigen Stunden vollständig erstarrte. $[\text{RuMe}(p\text{-cymol})(\text{bidmg})]$ (**55**) wurde mit einer Ausbeute von 43% als gelb-braunes Öl erhalten, $[\text{RuMe}(p\text{-cymol})(\text{bima})]$ (**56**) als gelbes Öl mit einer Ausbeute von 36%. Die Verbindungen **55** und **56** blieben dabei auch nach mehrtägiger Lagerung bei Raumtemperatur stets in ihrer viskosen Form. Alle drei Komplexe wurden mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie sowie mittels EI(+)-Massenspektrometrie, Elementaranalyse und TGA/SDTA charakterisiert. Komplex **54** konnte darüber hinaus mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht werden.

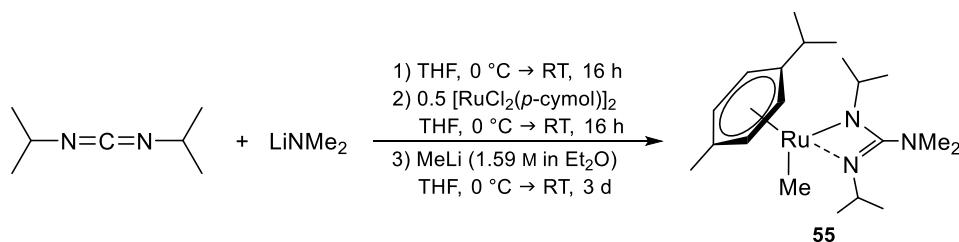


Schema 1.38: Darstellung von $[\text{RuCl}(\text{benzol})(\text{bidmg})]$ (**54**, $\text{R}^1 = \text{NMe}_2$, $\text{aren} = \text{Benzol}$), $[\text{RuCl}(p\text{-cymol})(\text{bidmg})]$ (**55**, $\text{R}^1 = \text{NMe}_2$, $\text{aren} = \text{para-Cymol}$) und $[\text{RuCl}(p\text{-cymol})(\text{bima})]$ (**56**, $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{aren} = \text{para-Cymol}$).

Die Synthese von Verbindung **54** wurde in THF durchgeführt, die Darstellungen von **55** und **56** wurden jeweils in Diethylether realisiert. Die Verwendung von Diethylether weist den Vorteil auf, dass dasselbe Lösungsmittel verwendet wird, in welchem auch das Methyllithium gelagert und zugegeben wird. Ein weiterer Vorteil besteht in der guten Abtrennbarkeit von entstehendem LiCl , welches aus der Lösung ausfällt und so eine zusätzliche Triebkraft der Reaktion darstellt. Das Eindampfen des Gemischs im Feinvakuum und die Aufnahme des Rückstands in *n*-Hexan für die Filtration entfällt dabei, was zu einer deutlichen Einsparung an Arbeitszeit führt. Eine Darstellung von **54** in Diethylether gelang nicht.

In einem weiteren Experiment wurde untersucht, ob die $[\text{Ru}]\text{Me}$ -Spezies sich prinzipiell auch in einer Eintopfreaktion ausgehend von *N,N'*-Di-*iso*-propylcarbodiimid und LiNMe_2 ohne Isolierung von Zwischenstufen direkt darstellen lassen (vgl. Pfad 3, Schema 1.35). Dies wurde modellhaft für $[\text{RuMe}(p\text{-cymol})(\text{bidmg})]$ (**55**) untersucht. Dabei war es letztendlich möglich, aus dem erhaltenen Rückstand eine gelbe Flüssigkeit im Feinvakuum bei 120 °C mittels Kondensation zu isolieren. Über ^1H -NMR-Spektroskopie und EI(+)-Massenspektrometrie konnte nachgewiesen werden, dass es sich um die gewünschte Zielverbindung **55** handelte.

Folglich konnte gezeigt werden, dass die entsprechende [Ru]Me-Spezies dieser Verbindungen über eine Eintopfsynthese ohne Isolierung von Zwischenstufen, ohne einen Wechsel des Lösungsmittels und ohne zusätzliche Filtrationsschritte prinzipiell zugänglich sind. Untersuchungen zur Optimierung bestimmter Teilschritte wurden nicht unternommen.



Schema 1.39: Darstellung von [RuMe(*p*-cymol)(bidmg)] (**55**) über die Eintopfreaktion nach Pfad 3 (vgl. Schema 1.35).

Abbildung 1.52 zeigt Fotografien der erstarrten Schmelze von [RuMe(benzol)(bidmg)] (**54**) und im Vergleich dazu den bei Raumtemperatur flüssigen Komplex [RuMe(*p*-cymol)(bidmg)] (**55**). Die Viskosität dieser Flüssigkeit ist durch die Drehung des Kolbens bildlich veranschaulicht. Der Komplex [RuMe(*p*-cymol)(bima)] (**56**) zeigt zu Verbindung **55** ähnliche Charakteristika in Bezug auf dessen Erscheinung und Viskosität.

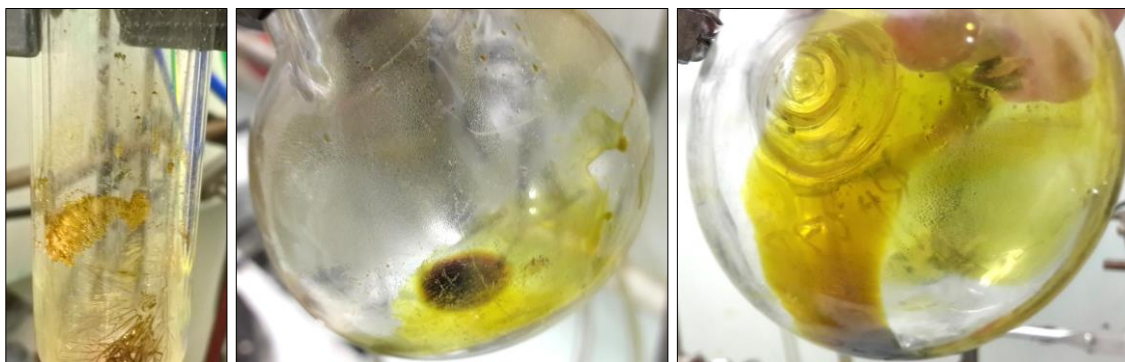


Abbildung 1.52: Fotografien des kristallin erstarrten Komplexes [RuMe(benzol)(bidmg)] (**54**, links) und des flüssigen Komplexes [RuMe(*p*-cymol)(bidmg)] (**55**, mittig und rechts) (Die Aufnahmen erfolgten bei Raumtemperatur).

Abbildung 1.53 zeigt Ausschnitte der aliphatischen Bereiche aus den ^1H -NMR-Spektren der drei Komplexe [RuMe(benzol)(bidmg)] (**54**), [RuMe(*p*-cymol)(bidmg)] (**55**) und [RuMe(*p*-cymol)(bima)] (**56**) mit Hervorhebung der Resonanz der jeweils eingeführten Methyl-Einheit. Die Spektren stimmen generell mit jenen der [Ru]Cl-Vorstufen (siehe Abbildung 1.48) gut überein. Die Resonanz der an das Ruthenium gebundenen Methyl-Einheit wurde bei einer chemische Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 1.08$ (**54**), 0.89 (**55**) und 1.05 (**56**) ppm detektiert. In den dazugehörigen ^{13}C -NMR-Spektren wurde die Resonanz für diese Gruppe bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{C}} = 2.5$ (**54**), 6.7 (**55**) und 5.4 (**56**) ppm detektiert.

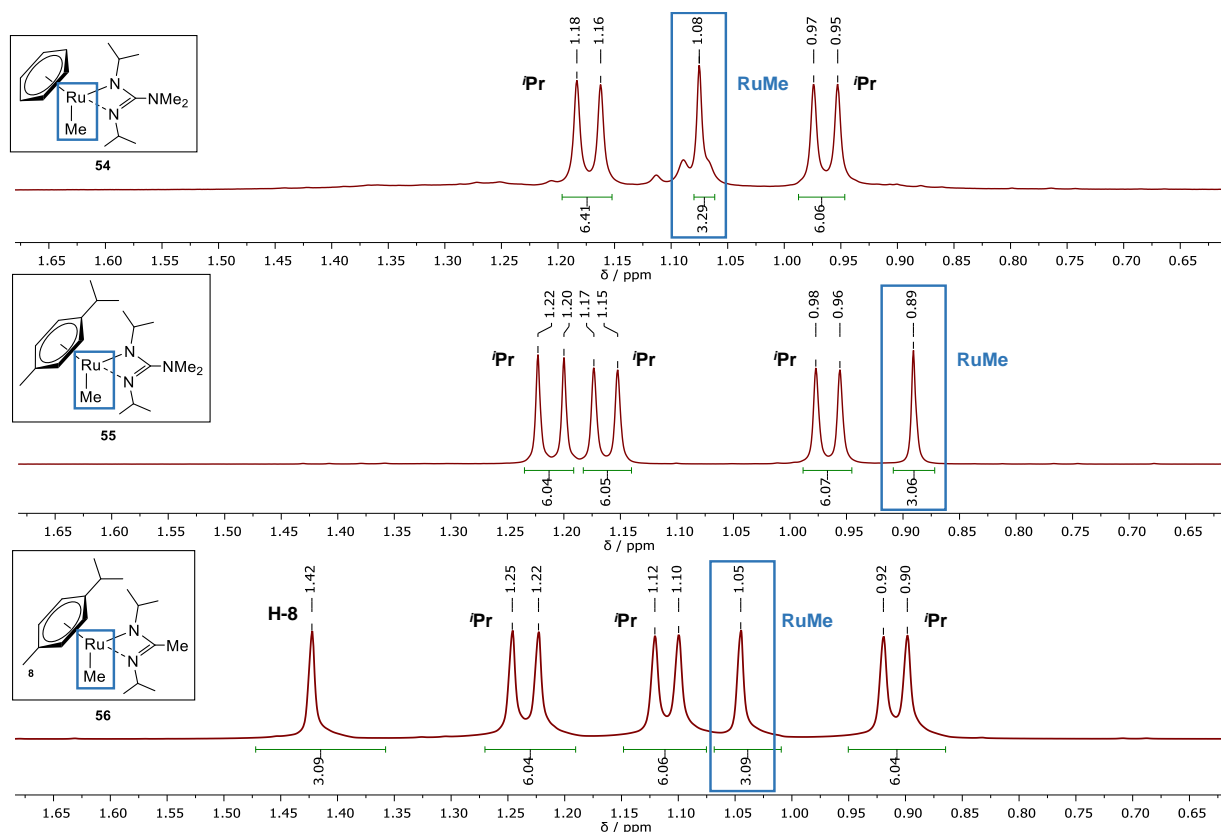


Abbildung 1.53: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren von $[\text{RuMe}(\text{benzol})(\text{bidmg})]$ (**54**), $[\text{RuMe}(p\text{-cymol})(\text{bidmg})]$ (**55**) und $[\text{RuMe}(p\text{-cymol})(\text{bima})]$ (**56**) mit hervorgehobener Resonanz für die Protonen der RuMe-Einheit (blaue Kästen) (C_6D_6 , 300.2 MHz, 300 K).

In den EI(+)-massenspektrometrischen Untersuchungen konnten die Molekülionenpeaks der drei Komplexe $[\text{RuMe}(\text{benzol})(\text{bidmg})]$ (**54**), $[\text{RuMe}(p\text{-cymol})(\text{bidmg})]$ (**55**) und $[\text{RuMe}(p\text{-cymol})(\text{bima})]$ (**56**) hochaufgelöst detektiert werden. Verbindung **54** wurde mit $m/z = 365.1416$ (ber.: $m/z = 365.1405$) detektiert, wobei der Basispeak des Spektrums bei etwa $m/z = 71$ lag und dem Cyanamid-Fragment des Guanidinat-Liganden $[\text{N-C-NMe}_2]^+$ entsprechen könnte. Im Spektrum konnten keine Signale identifiziert werden, welche auf das Zerfallsmuster des Komplexes schließen lassen. Verbindung **55** wurde bei $m/z = 421.2017$ (ber.: $m/z = 421.2031$) hochaufgelöst detektiert, wobei dieses Signal auch dem Basispeak des Spektrums entsprach. Bei etwa $m/z = 251$ wurde ein Signal detektiert, welches zum Fragment $[\text{RuMe}(p\text{-cymol})]^+$ passen würde. Dies bietet einen Einblick in den Zerfallsweg der Verbindung, bei welchem unter den gegebenen Bedingungen zunächst die Abspaltung des Guanidinat-Liganden eintritt. Ein Signal für diesen Liganden selbst wurde hingegen nicht detektiert, sondern lediglich ein intensitätsstarkes Signal bei etwa $m/z = 71$. Dieses konnte wie bei Verbindung **54** dem Fragment $[\text{N-C-NMe}_2]^+$ zugeordnet werden und zeigt, dass der Ligand unter den gegebenen Bedingungen nicht stabil ist und stets dem gleichen Zerfallsweg unter Eliminierung des stabilen Cyanamid-Fragments folgt. $[\text{RuMe}(p\text{-cymol})(\text{bima})]$ (**56**) wurde bei $m/z = 412.1220$ (ber.: $m/z = 412.1219$) hochaufgelöst detektiert, wobei der Basispeak des Spektrums bei etwa $m/z = 375$ erhalten wurde, jedoch nicht zugeordnet werden konnte. Ebenfalls detektiert wurde ein Peak bei $m/z = 251$, welcher dem Fragment $[\text{RuMe}(p\text{-cymol})]^+$ zugeordnet werden konnte. Der Zerfallsweg dieses Komplexes mit Amidinat-Liganden weist somit einen zum analogen

Komplex mit Guanidinat-Liganden (**55**) vergleichbaren aber nicht gleichen Zerfallsprozess auf. Ein zum Cyanamid-Fragment analoges Acetonitril-Fragment konnte nicht nachgewiesen werden.

Für den Komplex $[\text{RuMe}(\text{benzol})(\text{bidmg})]$ (**54**) konnten geeignete Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse durch Abkühlen einer Schmelze erhalten werden. Verbindung **54** kristallisierte in Form klarer, gelber Blöcke im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Abbildung 1.54 zeigt die erhaltene Molekülstruktur sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

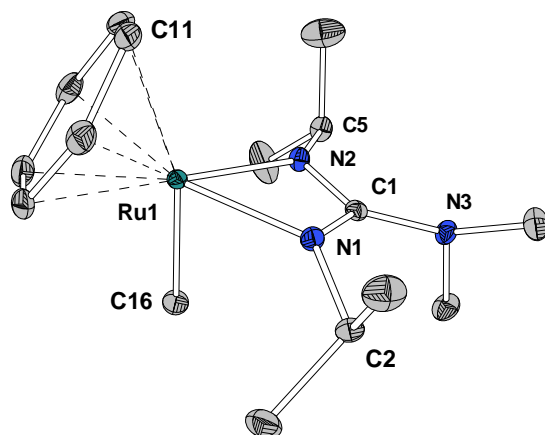


Abbildung 1.54: Molekülstruktur von $[\text{RuMe}(\text{benzol})(\text{bidmg})]$ (**54**). Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / °: Ru1-N1: 2.1133(14), Ru1-N2: 2.0923(15), Ru1-C16: 2.1186(18), Ru1-E*: 1.690, C1-N1: 1.331(2), C1-N2: 1.3258(20), C1-N3: 1.414(2), N1-C2: 1.4631(20), N2-C5: 1.455(2), N1-Ru1-N2: 62.07(5), C16-Ru1-N1: 85.29(6), C16-Ru1-N2: 83.24(6), N1-C1-N2: 109.36(14), N1-C1-N3: 128.00(15), N2-C1-N3: 122.64(14), C11-Ru1-N1-C1: 115.1(1), C11-Ru1-N2-C1: 99.0(1). E*: 6-Punkte-Ebene des Arens (Schwerpunkt als Referenzpunkt).

Analog zu den $[\text{Ru}]\text{Cl}$ -Vorstufen $[\text{RuCl}(\text{benzol})(\text{bidmg})]$ (**51**) und $[\text{RuCl}(p\text{-cymol})(\text{bidmg})]$ (**52**) liegt eine verzerrt pseudo-oktaedrische Anordnung der Liganden um das zentrale Rutheniumatom vor, welche auch als *three-legged-piano-stool*-Geometrie bezeichnet wird. Dabei besetzt die terminale Methyl-Gruppe am Rutheniumatom eine der axialen Positionen und die koordinierenden Stickstoffatome des Guanidinat-Liganden zwei der äquatorialen Positionen. Die zweite Halbseite wird vom η^6 -gebundenen Benzol-Liganden besetzt. Der Abstand des Aren-Liganden zum Ru1-Atom beträgt etwa 1.69 Å und ist nur geringfügig länger als für die $[\text{Ru}]\text{Cl}$ -Verbindungen **51** und **52** (1.66–1.67 Å). Die Bindungslängen der koordinierenden Stickstoffatome zum Zentralatom weisen mit etwa 2.11 (Ru1-N1) und 2.09 (Ru1-N2) Å keine wesentliche Unterschiede zueinander auf. Auch der Vergleich analoger Bindungen in den $[\text{Ru}]\text{Cl}$ -Vorstufen (**51**, **52**) zeigt keine deutlichen Unterschiede dieser Komplexe. Der Bisswinkel des Guanidinat-Liganden zum Zentralatom beträgt etwa 62.1° und stimmt mit den bereits genannten $[\text{Ru}]\text{Cl}$ -Verbindungen (**51**, **52**) überein. Die Substitution des Chloratoms mit einer Methyl-Einheit hat folglich keinen signifikanten Einfluss auf strukturelle Eigenschaften.

Die Komplexe $[\text{RuMe}(\text{benzol})(\text{bidmg})]$ (**54**), $[\text{RuMe}(p\text{-cymol})(\text{bidmg})]$ (**55**) und $[\text{RuMe}(p\text{-cymol})(\text{bima})]$ (**56**) wurden mittels TGA/SDTA im Hinblick auf ihre thermischen Eigenschaften untersucht. Abbildung 1.55 zeigt

die erhaltenen Messkurven sowie eine gemeinsame Auftragung der drei TGA-Kurven, welche einer besseren Vergleichbarkeit der thermischen Zersetzungen dient. Die zu den Messungen gehörenden Kenngrößen sind in Tabelle 1.17 gegenübergestellt.

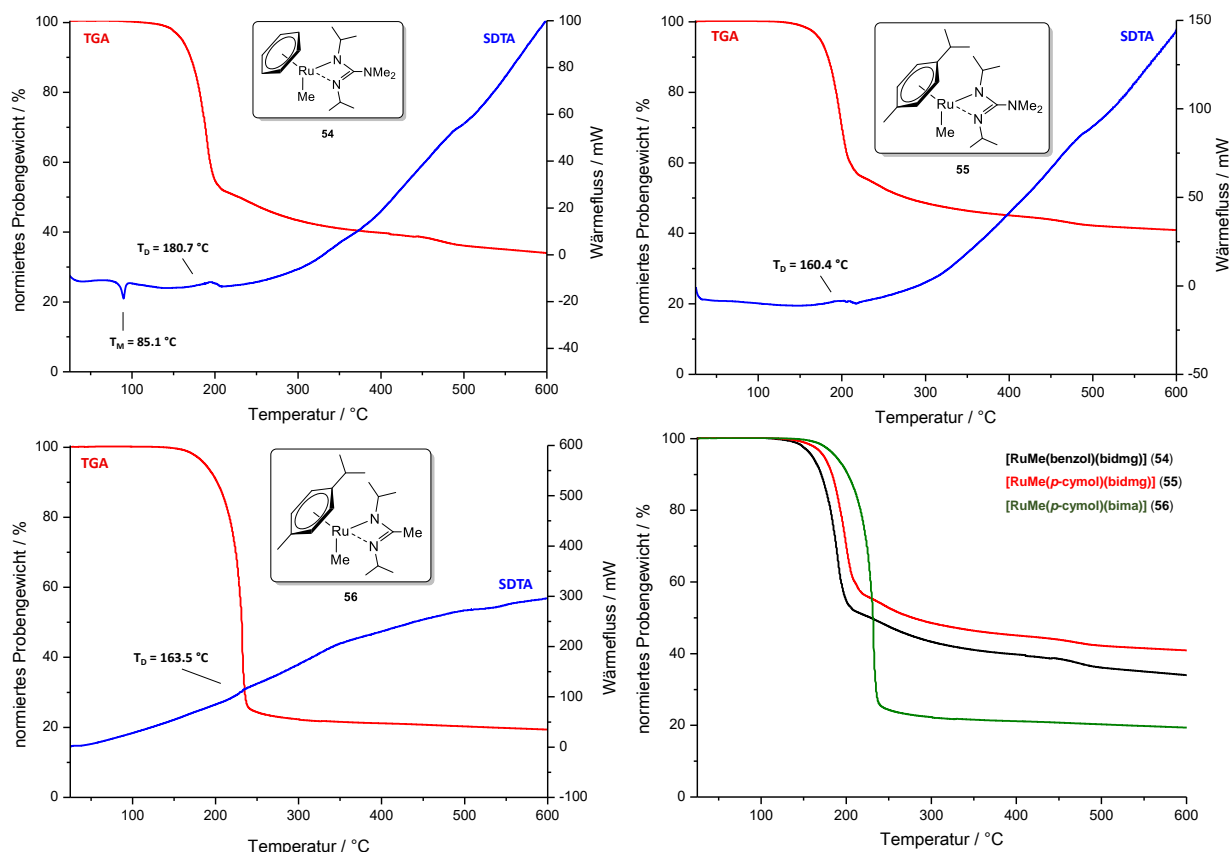


Abbildung 1.55: TGA- (rot) und SDTA-Kurve (blau) von [RuMe(benzol)(bidmg)] (**54**, oben links), [RuMe(*p*-cymol)(bidmg)] (**55**, oben rechts) und [RuMe(*p*-cymol)(bima)] (**56**, unten links) (25 °C → 600 °C, 10 K/min, N₂: 30 mL/min), sowie TGA-Kurven von **54**, **55** und **56** im Vergleich (unten rechts).

Tabelle 1.17: Kenngrößen aus TGA/SDTA für [RuMe(benzol)(bidmg)] (**54**, $\omega(\text{Ru}) = 27.7\%$), [RuMe(*p*-cymol)(bidmg)] (**55**, $\omega(\text{Ru}) = 24.0\%$), und [RuMe(*p*-cymol)(bima)] (**56**, $\omega(\text{Ru}) = 25.8\%$).

	54	55	56
3%-Abbau / °C	152.9	166.7	147.3
T _{MA} / °C	189.6	198.9	229.0
Gesamtmasseabbau / %	66.3	59.2	80.6
T _M (Onset) / °C	85.1	-	-
T _D (Onset) / °C	180.7	160.4	163.5

25 °C → 600 °C, 10 K/min, N₂: 30 mL/min.

Die TGA-Kurven der drei Komplexe **54**, **55** und **56** weisen einen einstufigen Abbau auf, für welchen in allen Fällen über die erste Ableitung dieser Kurven nur ein einziger Zersetzungsprozess bestimmt wurde. Die Substitution des Chlorido-Liganden mit einem Methyl-Liganden wirkt sich folglich unmittelbar auf die Zerfallsprozesse der Verbindungen aus. Während die [Ru]Cl-Spezies meist zwei zugrundeliegende Zersetzungsprozesse aufweisen, zeigten die hier betrachteten [Ru]Me-Verbindungen einen wesentlich definierten Zerfall ohne

mehrere sich signifikant überlagernde Prozesse. Über die SDTA-Kurven konnten für den jeweiligen Zersetzungsprozesse die Onset-Werte von $T_D(\text{Onset}) = 152.9$ (**54**), 166.7 (**55**) und 163.5 (**56**) °C ermittelt werden. Diese liegen niedriger als für die entsprechenden [Ru]Cl-Vorläufer, was eine Folge des geringeren Molekulargewichts der Methyl-Einheit gegenüber der Chlorido-Einheit sein könnte. Der Beginn der jeweiligen Zersetzung folgte dabei auch nahezu dem Trend eines zunehmenden Molekulargewichts der Komplexe untereinander von **54** (364.50 g/mol) über **56** (391.57 g/mol) hin zu **55** (420.61 g/mol). Entsprechend den beschriebenen Beobachtungen im Labor konnte über die SDTA-Kurven nur für [RuMe(benzol)(bidmg)] (**54**) ein Schmelzpunkt bei $T_M = 85.1$ °C ermittelt werden, wohingegen die Komplexe mit dem *para*-Cymol-Liganden **55** und **56** bei Raumtemperatur bereits als Flüssigkeiten vorlagen. Dabei wiesen die Komplexe **55** und **56** auch bei tieferen Temperaturen bis zu -26 °C keine Tendenz einer Kristallisation auf, sondern erstarrten glasartig als Öl. Dieser Befund könnte mit der geringeren Symmetrie der Komplexe mit *para*-Cymol-Ligand (**55**, **56**) gegenüber jenem mit Benzol-Ligand (**54**) zusammen hängen. Für die Suche nach einem alternativen Präkursor zur Abscheidung von Ruthenium-Schichten kann folglich die Verwendung des *para*-Cymol-Liganden als Strukturmotiv in entsprechenden Komplexen als vorteilhaft angesehen werden.

Über den direkten Vergleich der TGA-Kurven lässt sich anschaulich der ähnliche Kurvenverlauf und Gesamtmasseabbau von [RuMe(benzol)(bidmg)] (**54**) und [RuMe(*p*-cymol)(bidmg)] (**55**) beschreiben, welcher geringer ist als für das Vorliegen von nur elementarem Ruthenium erwartet. Analog zu den entsprechenden [Ru]Cl-Vorstufen (**51–53**) zeigte dabei der Komplex mit dem Amidinat-Liganden [RuMe(*p*-cymol)(bima)] (**56**) deutlich mehr Gesamtmasseabbau auf als für elementares Ruthenium erwartet. Dies lässt auf Verdampfungsprozesse schließen. Optische Untersuchungen zeigten für alle Komplexe eine Verdampfung unterhalb der Zersetzungstemperatur. Folglich eignet sich der jeweils bestimmte Gesamtmasseabbau nicht für eine zuverlässige Aussage über etwaige Zersetzungsprodukte. Dennoch deuteten die erhaltenen Werte auf unselektive Zersetzungen hin. Im Fall einer teilweisen Verdampfung müsste der Gesamtmasseabbau mehr sein als für elementares Ruthenium erwartet und nicht wie in den vorliegenden Fällen weniger. Obwohl alle erhaltenen Rückstände einen metallischen Glanz aufwiesen, konnten lediglich in jenem von [RuMe(benzol)(bidmg)] (**54**) kristalline Phasen im Röntgenpulverdiffraktogramm ermittelt werden. Diese stellte sich im Vergleich mit Literaturdaten als elementares Ruthenium heraus. In Bezug auf das erhaltene Diffraktogramm des Zersetzungsrückstands von **54** wurden im Vergleich zu den Rückstandsbestimmungen anderer Ruthenium-Komplexe dieser Arbeit sehr scharfe Signale detektiert. Dies zeigt eine verhältnismäßig hohe Kristallinität dieser Phasen und verdeutlicht das Potential dieser Verbindungsklasse zur Abscheidung kristalliner Dünnschichten an elementarem Ruthenium.

Um einen genaueren Einblick in die thermischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse, insbesondere im Hinblick auf die Verdampfbarkeit der Verbindungen, zu erhalten wurden für [RuMe(*p*-cymol)(bima)] (**56**) weitere thermogravimetrische Analysen unter isothermer Prozessführung durchgeführt. Dabei wurde zunächst eine Isotherme bei $T = 127$ °C aufgenommen, die 20 °C unter dem 3%-Abbau von **56** gewählt wurde, damit keine Zersetzungsprozesse während der Verdampfung auftreten. Die zweite Isotherme wurde bei $T = 204$ °C aufgenommen und liegt damit etwa 60 °C über dem 3%-Abbau, jedoch auch 20 °C unterhalb des bestimmten Onset-Wertes für die Zersetzung (in Abbildung 1.56).

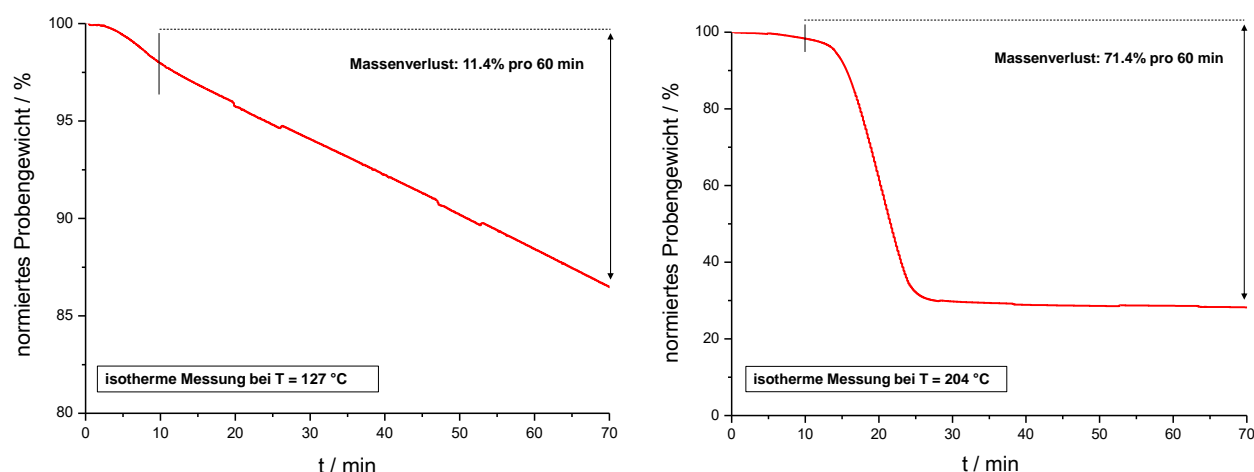
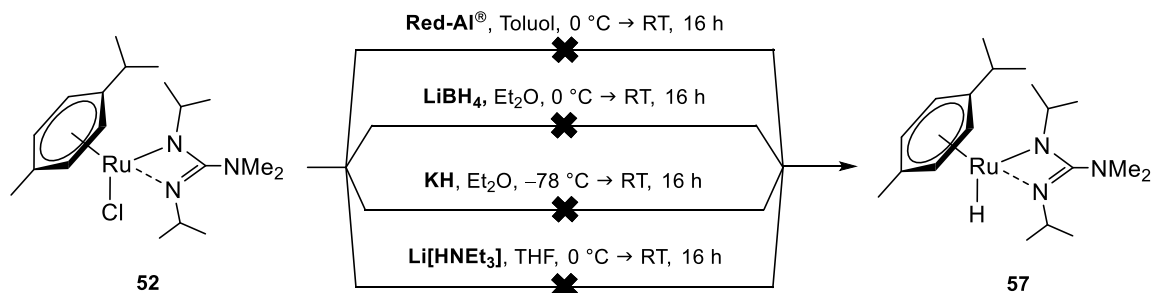


Abbildung 1.56: TGA-Kurven von [RuMe(*p*-cymol)(bima)] (**56**) unter isothermen Messbedingungen. Links: Isotherme Messung bei 127 °C für 60 min, Rechts: Isotherme Messung bei 204 °C für 60 min (N₂: 30 mL/min). Der senkrechte Strich bei *t* = 10 min zeigt den Beginn der isothermen Prozessführung an.

Die erhaltenen Daten zeigen, dass bei $T = 127\text{ °C}$ die Möglichkeit besteht, Verbindung **56** zersetzungsfrei mit etwa 11% Gewichtsverlust zu verdampfen. Hingegen zeigten die Messungen bei $T = 204\text{ °C}$, dass bereits eine deutliche Zersetzung der Verbindung unter den gegebenen Bedingungen simultan zur Verdampfung stattfindet. Dabei kamen die Prozesse der Zersetzung und Verdampfung bereits nach etwa 30 Minuten zum Erliegen. Der Gesamtmasseabbau während dieses Experiments betrug etwa 71%, sodass 29% der Probe als Zersetzungsprodukt zurückblieben. Der Erhalt einer solchen Menge an Rückstand bekräftigt dabei die Annahme einer simultan zur Verdampfung verlaufenden Zersetzung, da bei einer reinen Verdampfung kein Rückstand erwartet werden würde.

Beschreibung von Komplexen der Art $[\text{RuH}(p\text{-cymol})(\text{L})]$ mit $\text{L} = \text{bidmg}, \text{bima}$

In einem Teilprojekt des vorliegenden Kapitels sollte ausgehend von den $[\text{Ru}]\text{Cl}$ -Vorstufen (**51–53**) die Substitution des Chlorido-Liganden mit einem Hydrid-Liganden untersucht werden. Für den synthetischen Zugang der entsprechenden $[\text{Ru}]\text{H}$ -Spezies wurden verschiedene Hydrierungsmittel untersucht. Das Modellsystem war dabei stets der Komplex $[\text{RuCl}(p\text{-cymol})(\text{bidmg})]$ (**52**). Schema 1.40 zeigt alle durchgeführten Synthesen, welche sich als nicht erfolgreich zur Darstellung der Zielverbindung $[\text{RuH}(p\text{-cymol})(\text{bidmg})]$ (**57**) herausstellten. Dabei kamen die Hydrid-Übertragungsreagenzien Red-Al^{®29}, LiBH_4 , KH und $\text{Li}[\text{HNEt}_3]$ zum Einsatz. Alle Reaktionsgemische wurden gleich aufgearbeitet, wobei zunächst die flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt und die Rückstände daraufhin in *n*-Hexan aufgenommen wurden, um sie letztlich über CELITE[®] zu filtrieren. Die Filtrate wurden im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit und mittels ^1H -NMR-Spektroskopie sowie EI(+)-Massenspektrometrie untersucht. Dabei wurden jedoch keinerlei Hinweise auf das Vorliegen der gewünschten Verbindung erhalten. Im Fall der Ansätze mit Red-Al[®] und KH wurde lediglich das Edukt isoliert. Dementgegen stehen die Ansätze mit LiBH_4 und $\text{Li}[\text{HNEt}_3]$, deren NMR-Spektren auf eine Zersetzung des Eduktes bzw. eine unselektive Reaktion hinwiesen. Die Rückstände wurden erfolglos auch mittels IR-Spektroskopie untersucht, um charakteristische Banden für die Ru-H-Streckschwingung zu ermitteln. Aus dem erhaltenen Rohprodukt der Umsetzung von **52** mit $\text{Li}[\text{HBEt}_3]$ wurden Einkristalle einer dinuklearen Verbindung erhalten, welche nachfolgend diskutiert wird.



Schema 1.40: Versuchte Darstellungen von $[\text{RuH}(p\text{-cymol})(\text{bidmg})]$ (**57**).

Die Einkristalle aus der Umsetzung von **52** mit $\text{Li}[\text{HBEt}_3]$ wurden durch Lagerung einer *n*-Hexan-Lösung des Rohprodukts bei 6 °C erhalten. Die Molekülstruktur offenbart eine ionische Verbindung mit zwei Einheiten von $[\text{RuH}(p\text{-cymol})(\text{bidmg})]$, welche über ein Lithium-Kation zu einem einfach positiv geladenen, dinuklearen, kationischen Komplex verbrückt sind. Als Gegenion fungiert ein BEt_4^- , welches fehlgeordnet vorliegt. $[\text{Li}\{\text{RuH}(p\text{-cymol})(\text{bidmg})\}_2][\text{BEt}_4]$ (**59**) kristallisierte im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die erhaltene Molekülstruktur sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Abbildung 1.57 gezeigt. Die beiden Hydrido-Liganden wurden über die am Rutheniumatom lokalisierte Restelektronendichte in der Differenzfourier-Karte gefunden und die jeweilige Ru-H-Bindungslänge kristallographisch angepasst. Die Anpassung dieser Bindungen hatte keinen signifikanten Einfluss auf die

²⁹ Red-Al[®] entspricht dem von der Fa. SIGMA ALDRICH eingetragenen Markennamen für Natrium-bis(2-methoxyethoxy)-aluminiumdihydrid. Diese Verbindung kann zwei Hydrido-Einheiten übertragen und wurde entsprechend nur in einem leichten Überschuss von 0.6 Äquivalenten in der beschriebenen Reaktion eingesetzt.

Fehlerwerte der gesamten Strukturlösung. Kristallographisch möglich wäre demnach auch eine Verfeinerung ohne die beiden Hydrido-Liganden, welche das Vorliegen von Ru(I)-Metallzentren bedeuten würde. Über die folgende Diskussion soll aber die Plausibilität der erst genannten Variante bekräftigt werden.

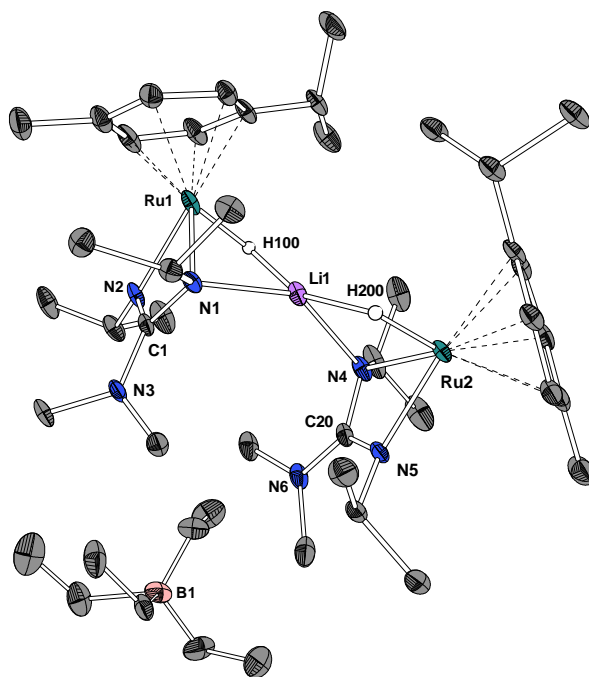


Abbildung 1.57: Molekülstruktur von $[\text{Li}\{\text{RuH}(p\text{-cymol})(\text{bidmg})\}_2][\text{BET}_4]$ (**59**). Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / °: Ru1-N1: 2.164(3), Ru1-N2: 2.105(5), Ru1-H100: 1.48(4), Ru1-E1*: 1.71, Ru2-N4: 2.151(4), Ru2-N5: 2.102(4), Ru2-H200: 1.50(3), Ru2-E2*: 1.72, Li1-H100: 1.857(6), Li1-H200: 2.01(4), Li1-N1: 2.029(8), Li1-N4: 2.046(8), C1-N1: 1.383(6), C1-N1: 1.300(6), C1-N3: 1.372(7), C20-N4: 1.372(7), C20-N5: 1.314(7), C20-N6: 1.371(7), N1-Ru1-N2: 62.31(13), N4-Ru2-N5: 62.58(15), N1-C1-N2: 110.8(4), N4-C20-N5: 110.6(4), N1-Li1-N4: 140.0(4), N1-Li1-H100: 72.9(12), N1-Li1-H200: 113.8(9). $\angle(\text{E}(\text{N1-Li1-H100})-\text{E}(\text{N4-Li1-H200}))$: 50.60°.

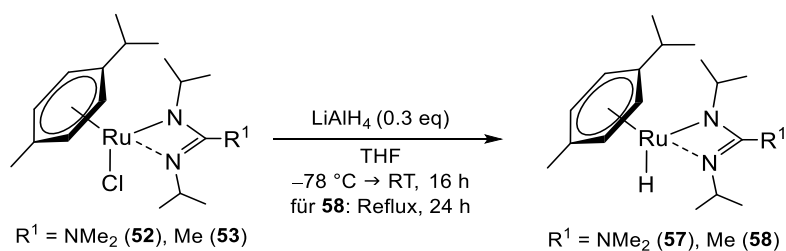
Die Rutheniumatome zeigen eine verzerrt pseudo-oktaedrische Koordination durch einen über die Stickstoffatome N1 und N2 bzw. N4 und N5 1,3-kordinierenden Guanidinat-Liganden, einen Hydrido-Liganden und einen η^6 -koordinierenden *para*-Cymol-Liganden. Über ein Lithiumatom werden dabei zwei Komplex-Einheiten unter Realisierung einer dinuklearen, einfach positiv geladenen Einheit verbrückt. Das Lithiumatom wird von jeweils einer Ru-H- und einer Ru-N-Funktionalität verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Verzerrung wird anhand des Winkels zwischen den Ebenen N1-Li1-H100 und N4-Li1-H200 von etwa 50.6° deutlich. Die dativen Bindungen der Stickstoffatome zum Lithiumatom liegen mit etwa 2.03 Å (Li1-N1) und 2.05 Å (Li1-N4) im selben Bereich. Die Bindungen Ru1-N1 (~2.16 Å) und Ru2-N4 (~2.15 Å) sind gegenüber den analogen Bindungen in $[\text{RuCl}(p\text{-cymol})(\text{bidmg})]$ (**52**) elongiert. Dies ist eine Folge der Verschiebung von Elektronendichte zum Lithium-Kation und bekräftigt indirekt auch die Strukturlösung als solche. Der Abstand der Zentralatome zum jeweiligen Aren-Liganden ist mit 1.71 Å und 1.72 Å länger als beispielsweise für den $[\text{Ru}]\text{Cl}$ -Komplex **52** mit etwa 1.67 Å beobachtet.

Diese dinukleare, ionische Verbindung (**59**) ist ein Addukt der Zielverbindung $[\text{RuH}(p\text{-cymol})(\text{bidmg})]$ (**57**) an $\text{Li}[\text{BET}_4]$. Es sei angemerkt, dass Komplex **59** nur als Nebenprodukt in geringen Mengen gebildet haben muss.

Die Menge lag dabei unterhalb der Nachweisgrenze für ^1H -NMR- oder IR-spektroskopische Untersuchungen. EI(+)-massenspektrometrische Untersuchungen legen einen Zerfall von **59** nahe, da nur für das Fragment $[\text{Ru}(p\text{-cymol})(\text{bidmg})]^+$ ein Signal detektiert wurde. Im Folgenden wurde der Cl-H-Austausch mit $\text{Li}[\text{HBEt}_3]$ nicht weiter verfolgt.

Die Darstellung der Verbindung $[\text{RuH}(p\text{-cymol})(\text{bidmg})]$ (**57**) sowie des dazu analogen Amidinat-Komplex $[\text{RuH}(p\text{-cymol})(\text{bima})]$ (**58**) gelang unter Verwendung von LiAlH_4 (Schema 1.41). Die entsprechende $[\text{Ru}]\text{Cl}$ -Spezies **52** oder **53** wurde in THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zusammen mit einem leichten Überschuss an LiAlH_4 vorgelegt und für 16 Stunden gerührt. Im Fall von $[\text{RuH}(p\text{-cymol})(\text{bidmg})]$ (**57**) wurden anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen. Nach Filtration und Eindampfen des Filtrats im Feinvakuum konnte die Zielverbindung bei $45\text{ }^\circ\text{C}$ mittels Kondensation im dynamischen Feinvakuum als gelbe Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 46% isoliert werden. Im Fall von $[\text{RuH}(p\text{-cymol})(\text{bima})]$ (**58**) musste das Gemisch für einen höheren Umsatz nach den 16 Stunden Reaktionszeit zusätzlich für 24 Stunden unter Rückflussbedingungen erhitzt werden. Die Aufarbeitung erfolgte dann analog zu Komplex **57**. Die Zielverbindung wurde ebenfalls aus dem eingedampften Filtrat mittels Kondensation isoliert. Verbindung **58** konnte als braunes Öl mit einer Ausbeute von 29% erhalten werden. Beide Komplexe wurden mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie sowie mittels Elementaranalyse und TGA/SDTA charakterisiert. Verbindung **57** wurde auch mittels EI(+)-Massenspektrometrie untersucht, was für Komplex **58** aufgrund dessen intrinsischer Instabilität unter den gegebenen Messbedingungen nicht realisierbar war.

Die Darstellung einer $[\text{Ru}]\text{H}$ -Spezies ausgehend von $[\text{RuCl}(\text{benzol})(\text{bidmg})]$ (**51**) blieb sowohl bei gleicher Vorgehensweise als auch unter Variationen der Temperatur, des Lösungsmittels oder der Reaktionszeit letztlich erfolglos. Nach der Aufarbeitung wurde stets ein schwarzer Rückstand erhalten, welcher auf einen Zerfall zu kolloidalem Ruthenium hinwies.



Schema 1.41: Darstellungen von $[\text{RuH}(p\text{-cymol})(\text{bidmg})]$ (**57**), $[\text{RuH}(p\text{-cymol})(\text{bima})]$ (**58**).

In den ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurde für $[\text{RuH}(p\text{-cymol})(\text{bidmg})]$ (**57**) und für $[\text{RuH}(p\text{-cymol})(\text{bima})]$ (**58**) derselbe Signalsatz erhalten wie für die $[\text{Ru}]\text{Cl}$ -Vorstufen **52** und **53**. Die Resonanzen für den Hydrido-Liganden wurden bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{H}} = -4.66$ (**57**) und -3.99 ppm (**58**) detektiert. In Relation zum jeweils restlichen Signalsatz konnte diesen Resonanzen ein Proton über die Integrale der Signale zugeordnet werden. Die erhaltenen chemischen Verschiebungen dieser Einheit stehen im Einklang mit in der Literatur beschriebenen Hydrid-Liganden, welche an ein Ruthenium-Kern gebunden sind.^[125,126]

Mittels IR-Spektroskopie wurde das Vorliegen der Ruthenium-Hydrido-Einheit bekräftigt. Die charakteristische Ru-H-Streckschwingung wurde bei $\tilde{\nu} = 1884$ (**57**) und 1878 (**58**) cm^{-1} detektiert. Sie steht im Einklang mit vergleichbaren Literaturdaten.^[127]

Die beiden Hydrido-Komplexe $[\text{RuH}(p\text{-cymol})(\text{bidmg})]$ (**57**) und $[\text{RuH}(p\text{-cymol})(\text{bima})]$ (**58**) wurden mittels TGA/SDTA im Hinblick auf ihre thermischen Eigenschaften untersucht. Die dabei erhaltenen Messkurven sind in Abbildung 1.58 dargestellt, die dazugehörigen Kenngrößen sind in Tabelle 1.18 gegenübergestellt.

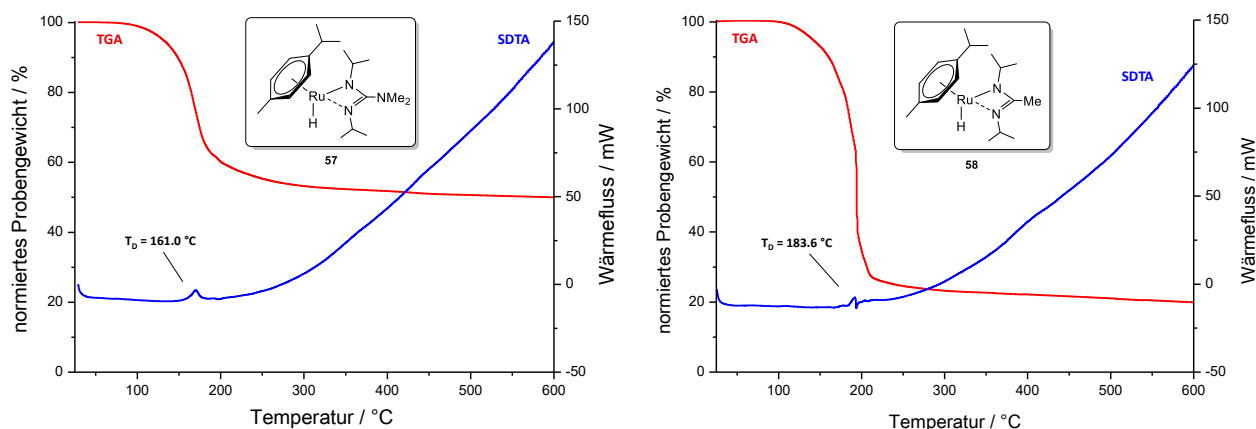


Abbildung 1.58: TGA- (rot) und SDTA-Kurve (blau) von $[\text{RuH}(p\text{-cymol})(\text{bidmg})]$ (**57**, links) und $[\text{RuH}(p\text{-cymol})(\text{bima})]$ (**58**, rechts) ($25\text{ °C} \rightarrow 600\text{ °C}$, 10 K/min , N_2 : 30 mL/min).

Tabelle 1.18: Kenngrößen aus TGA und SDTA für $[\text{RuH}(p\text{-cymol})(\text{bidmg})]$ (**57**, $\omega(\text{Ru}) = 24.9\%$) und $[\text{RuH}(p\text{-cymol})(\text{bima})]$ (**58**, $\omega(\text{Ru}) = 26.8\%$).

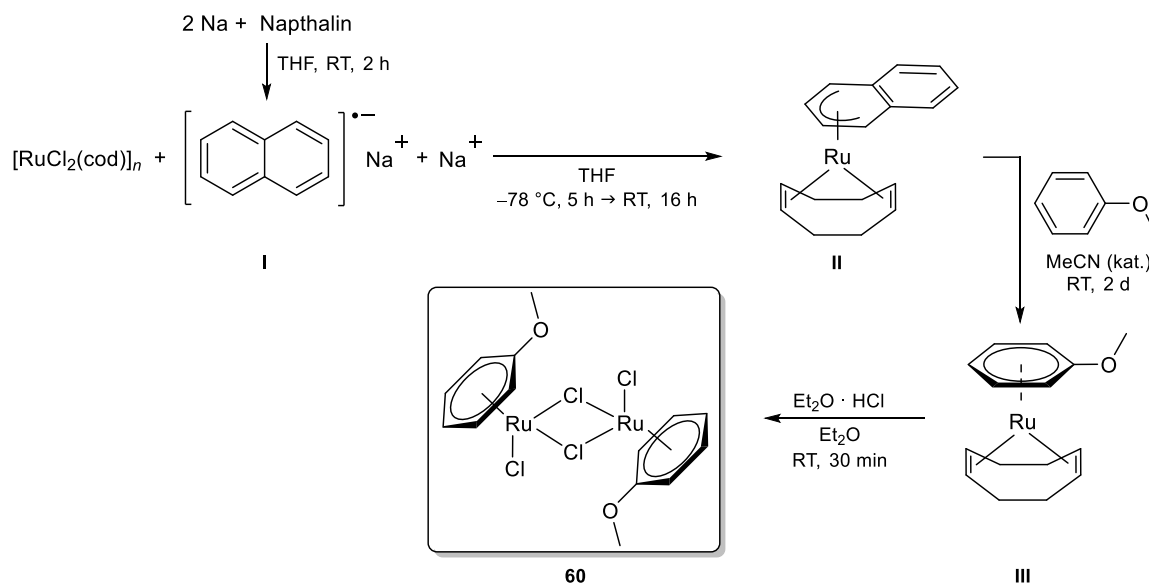
	57	58
3%-Abbau / °C	119.5	130.6
T_{MA} / °C	167.6	194.0
Gesamtmasseabbau / %	50.0	80.2
$T_{\text{M}}(\text{Onset})$ / °C	-	-
$T_{\text{D}}(\text{Onset})$ / °C	161.0	183.6
$25\text{ °C} \rightarrow 600\text{ °C}$, 10 K/min , N_2 : 30 mL/min .		

Die TGA-Kurven beider $[\text{Ru}]\text{H}$ -Verbindungen **57** und **58** weisen jeweils einen einstufigen Abbau auf, für welche über die erste Ableitung der TGA-Kurven je ein zugrundeliegender Zersetzungsprozess ermittelt wurde. Der 3%-Abbau der Verbindungen liegt bei $T = 119.5$ (**57**) $^{\circ}\text{C}$ und 130.6 (**58**) $^{\circ}\text{C}$ vor, die Zersetzungen treten bei $T_{\text{D}} = 161.0$ (**57**) $^{\circ}\text{C}$ und 183.8 (**58**) $^{\circ}\text{C}$ ein. Dies zeigt, dass die Verbindungen bereits etwa 42 °C (**57**) und etwa 53 °C (**58**) vor der eigentlichen Zersetzung einem Verdampfungsprozess unterliegen. Die jeweilige maximale Abbaugeschwindigkeit bei $T_{\text{MA}} = 167.6$ (**57**) $^{\circ}\text{C}$ und 194.0 (**58**) $^{\circ}\text{C}$ weist mit einem Wert von unter 200 °C ein hohes Potential dieser Verbindungen als alternative Präkursoren für Prozesse der chemischen Gasphasenabscheidung auf. Analog zu den $[\text{Ru}]\text{Cl}$ - und $[\text{Ru}]\text{Me}$ -Verbindungen zeigt unter den $[\text{Ru}]\text{H}$ -Spezies ebenfalls der Komplex mit dem Amidinat-Liganden $[\text{RuH}(p\text{-cymol})(\text{bima})]$ (**58**) einen deutlich höheren Gesamtmasseabbau von 80.2% gegenüber dem Guanidinat-Analogon $[\text{RuH}(p\text{-cymol})(\text{bidmg})]$ (**57**) mit 50.0% auf. Dadurch bekräftigt sich die Annahme, dass der Guanidinat-Ligand im Allgemeinen zur Bildung von zurückbleibenden und demnach nicht flüchtigen Zersetzungsprodukten neigt. Der Gesamtmasseabbau von Verbindung **58** ist

jedoch mehr als für das Vorliegen von elementarem Ruthenium zu erwarten wäre, was auf bereits genannte Verdampfungsprozesse zurückzuführen ist. In Fall von Komplex **57** wurden metallisch glänzende Bestandteile in einem ansonsten schwarzen Rückstand erhalten, hingegen zeigte bei Komplex **58** der gesamte Rückstand einen solchen metallischen Glanz. Jedoch konnten in Untersuchungen der Rückstände mittels Röntgenpulverdiffraktometrie keine kristallinen Phasen ermittelt werden und folglich konnte keine Aussage über die Zusammensetzung der Rückstände erhalten werden.

1.3.3.3 Flüchtige Ruthenium(0)-Komplexe mit Diazadien-Liganden

Gegenstand des vorliegenden Kapitels sind Untersuchungen zu heteroleptischen Ruthenium(0)-Komplexen des Typs $[\text{Ru}(\text{aren})(^R\text{DAD})]$, wobei der jeweilige Aren-Ligand als η^6 -koordinierender Ligand fungiert und die eine Halbseite des Metallzentrums abdeckt. Der Diazadien-Liganden wurde mit $R = \text{iso-Propyl}$ und NMe_2 als Neutralligand zur koordinativen Absättigung des Rutheniums über die andere Halbseite des Komplexes verwendet. Im Fokus der Untersuchungen standen die Aren-Liganden Anisol, *para*-Cymol, Benzol und Mesitylen. Im Fall der entsprechenden Anisol-Komplexe galt es zunächst den für die Salzeliminierungsreaktion nötigen, literaturbekannten^[128–131], aber kommerziell nicht erhältlichen Präkursor $[\text{RuCl}_2(\text{anisol})]_2$ (**60**) eigens darzustellen. Dies gelang über die in Schema 1.42 gezeigte Synthesestrategie, welche einer Kombination aus mehreren, literaturbekannten Teilschritten entspricht, die an einigen Stellen variiert wurden.^[132–136]



Schema 1.42: Mehrstufige Syntheseführung zur Darstellung von $[\text{RuCl}_2(\text{anisol})]_2$ (**60**).

Die Synthese von **60** begann mit der Generierung von Natriumnaphthalid (**I**) in THF, welches durch Vorlage von zwei Äquivalenten Natrium und einem Äquivalent Naphthalin nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden bei Raumtemperatur erhalten wurde. Das erste Äquivalent an Natrium wird für die Generierung von **I** benötigt,

wohingegen das zweite zum Abfangen der zwei Äquivalente an Chlor im nächsten Schritt zusätzlich notwendig ist. Die tiefgrüne Lösung wurde *in situ* mit einem Äquivalent an $[\text{RuCl}_2(\text{cod})]_n$ versetzt, wobei sich das Gemisch dunkelrot verfärbte. Das erhaltene $[\text{Ru}(\text{naph})(\text{cod})]$ (**II**) bindet den Naphthalid-Ligand über eine labile η^3 -Dien-Einheit, welche in einer Ligandaustauschreaktion mit einem η^6 -koordinierenden Aren-Ligand substituiert werden kann. Die Zugabe katalytischer Mengen an Acetonitril ist essentiell, da dieses als LEWIS-basischer Ligand das Rutheniumatom präkoordiniert und die Verdrängung des Naphthalid-Liganden vereinfacht.^[132–136] Dabei wurde in der Literatur bereits beobachtet, dass Aren-Liganden wie beispielsweise Benzol, Methyl-substituierte Arene oder Anisol sehr viel schnellere Austauschreaktionen eingehen, als Arene mit elektronenziehenden Einheiten wie beispielsweise Chlorbenzol oder Benzaldehyd.^[133] Der durch die Ligandaustauschreaktion erhaltene Komplex $[\text{Ru}(\text{anisol})(\text{cod})]$ (**III**) kann zwar isoliert werden, wurde aber *in situ* zur dinuklearen Zielverbindung **60** umgesetzt. Die Oxidation des Rutheniumatoms wurde dabei zunächst mit einer wässrigen HCl-Lösung durchgeführt, was aber nur zu sehr geringen Ausbeuten an **60** führte. Dies kann wiederum auf die zunehmende Löslichkeit von Komplex **60** in polaren Lösungsmitteln zurückgeführt werden, weswegen im Folgenden eine etherische HCl-Lösung verwendet wurde. Durch Aufnahme von **III** in Diethylether und tropfenweise Zugabe dieser Lösung fiel die gewünschte Zielverbindung $[\text{RuCl}_2(\text{anisol})]_2$ (**60**) als brauner Feststoff aus und konnte mittels Filtration abgetrennt werden. Die Gesamtausbeute bezogen auf ein Äquivalent an eingesetztem $[\text{RuCl}_2(\text{cod})]_n$ betrug 22%. Es erfolgte eine Charakterisierung mittels ^1H -NMR, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie sowie mittels EI(+)-Massenspektrometrie und Elementaranalyse.

In der eigenen Arbeitsgruppe wurden in Vorarbeiten von RAU³⁰ bereits Versuche unternommen, um die Verbindung **60** über andere Vorgehensweisen mit geringerem synthetischem Arbeitsaufwand zu erhalten.³¹ Dabei konnte jedoch gezeigt werden, dass sich unter den gegebenen Bedingungen neben der gewünschten Zielverbindung stets das Nebenprodukt $[\text{RuCl}_2(\text{benzol})]_2$ bildete, welches nicht abgetrennt werden konnte. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen (Abbildung 1.59) für die beschriebene Syntheseführung lieferten keine Hinweise auf dieses Nebenprodukt und zeigten einen spektroskopisch reinen Erhalt von $[\text{RuCl}_2(\text{anisol})]_2$ (**60**). Es konnten lediglich Verunreinigungen in Gestalt von Wasser und Aceton identifiziert werden, welche jedoch durch weitere Trocknung des Feststoffs im Feinvakuum abtrennbar sein sollten.

³⁰ Es handelte sich dabei um Arbeiten im Rahmen einer Postdoc-Tätigkeit innerhalb der eigenen Arbeitsgruppe, deren Ergebnisse nicht veröffentlicht wurden.

³¹ Es wurde beispielsweise versucht in einer Autoklavenreaktion unter Vorlage von 1-Methoxy-1,4-cyclohexadien und $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in Methanol bei 140 °C über einen Zeitraum von vier Stunden Verbindung **60** zu erhalten. Die Verwendung eines Autoklaven führte dabei zu höheren Ausbeuten, als in der Literatur beschrieben wurde. Jedoch wurde das beschriebene Nebenprodukt und gewisse Mengen an elementarem Ruthenium an der Glaswand des Autoklaven-Einsatzes gebildet. In einem weiteren Versuch wurde Anisol mit $[\text{RuCl}_2(\text{cod})]_n$ in Gegenwart von K_2CO_3 in *iso*-Propanol unter Rückflussbedingungen für 12 Stunden umgesetzt. Das entstehende $[\text{Ru}(\text{anisol})(\text{cod})]$ wurde *in situ* mit einer wässrigen HCl-Lösung in Aceton zu Komplex **60** oxidiert. Dabei wurden nicht abtrennbare Spuren des Nebenprodukts sowie einige weitere, nicht identifizierbare Verunreinigungen erhalten.

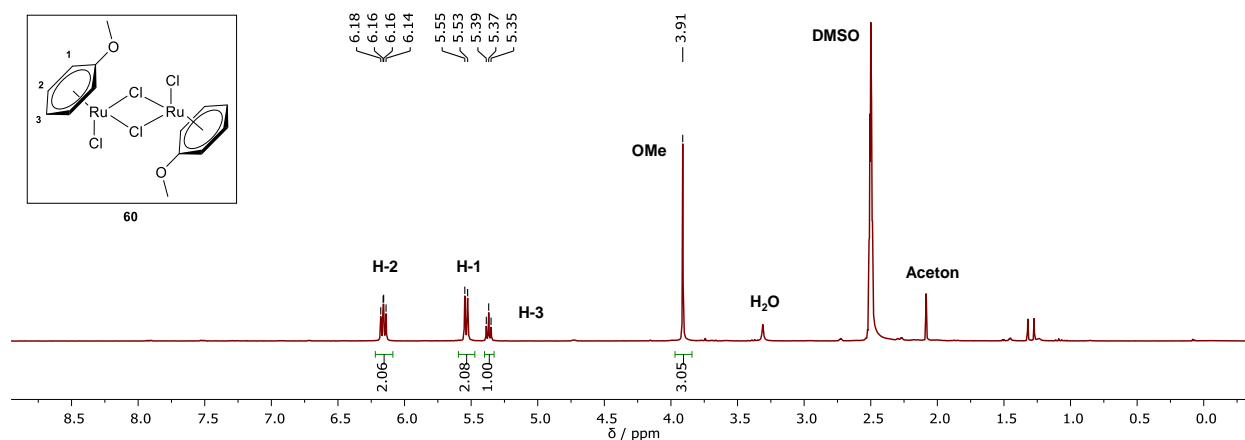


Abbildung 1.59: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{RuCl}_2(\text{anisol})]_2$ (**60**) ($\text{DMSO}-d_6$, 300.2 MHz, 300 K).

Im Folgenden werden die Synthese und Charakterisierung der Komplexe des Typs $[\text{Ru}(\text{aren})(^R\text{DAD})]$ beschrieben. Dabei werden immer die beiden Komplexe mit $^i\text{PrDAD}$ - und $^{\text{NMe}2}\text{DAD}$ -Ligand mit gleichem Aren-Liganden verglichen. Die Diskussion der thermischen Untersuchungen soll es dabei ermöglichen, Vergleichbares und Unterschiede in der Verwendung des einen oder des anderen DAD-Liganden zu erkennen. Am Ende dieses Kapitels wird dann ein Vergleich aller erhaltenen Ergebnisse der thermischen Untersuchungen gezogen, wobei eine Identifizierung des Komplexes mit den vorteilhaftesten Eigenschaften in Bezug auf eine potentielle Anwendbarkeit in ALD- und/oder CVD-Prozessen angestrebt ist.

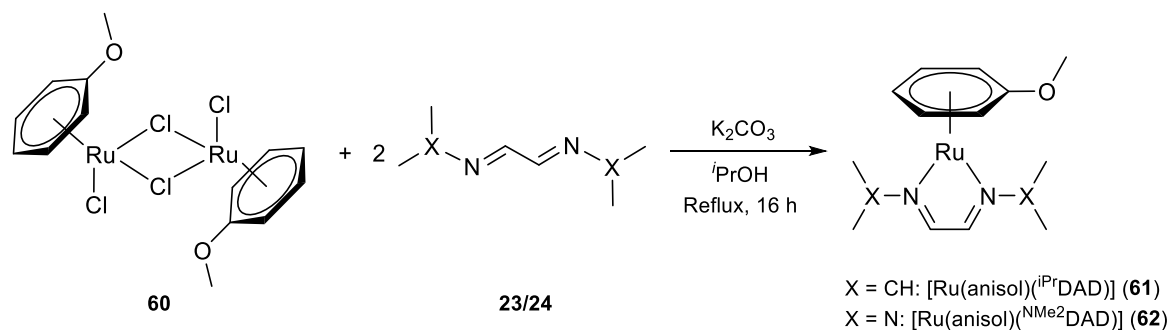
Ruthenium-Komplexe mit dem $^i\text{PrDAD}$ -Ligand werden in der Literatur vielfach diskutiert. So wurden beispielsweise die Komplexe $[\text{Ru}(^i\text{PrDAD})(\text{CO})_3]$ ^[137], $[\text{Ru}(\text{X})(\text{X}')(^i\text{PrDAD})(\text{CO})_2]$ mit X und $\text{X}' = \text{Halogen, Alkyl oder Phosphin}$ ^[138] oder $[\text{RuX}_2(^i\text{PrDAD})_2]$ mit $\text{X} = \text{Alkyl-Ligand}$ ^[139] beschrieben. Auch die in diesem Kapitel diskutierten Ruthenium(0)-Komplexe des Typs $[\text{Ru}(\text{aren})(^i\text{PrDAD})]$ sind für $\text{aren} = \textit{para}$ -Cymoll^[73] oder benzoll^[72] bekannt. Die Darstellung von $[\text{Ru}(\text{benzol})(^i\text{PrDAD})]$ erfolgte nach der Vorgehensweise von TOM DIECK *et al.* über die Umsetzung von $^i\text{PrDAD}$ mit dem jeweiligen Präkursor $[\text{RuCl}_2(\text{benzol})]_2$ und AgBF_4 unter Erhalt der ionischen Zwischenstufe $[\text{RuCl}(\text{benzol})(^i\text{PrDAD})][\text{BF}_4]$, welche mit KC_8 zur Zielverbindung reduziert wurde. Die Synthesestrategie wurde auch für andere Arene und Diene diskutiert.^[69] Die Darstellung von $[\text{Ru}(p\text{-cymol})(^i\text{PrDAD})]$ wurde von HAN, KIM und KOH über die Umsetzung von $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymol})]_2$ mit $^i\text{PrDAD}$ in einem Gemisch aus Na_2CO_3 in *iso*-Propanol realisiert und auch für andere Diene diskutiert.^[73]

Komplexe des Rutheniums mit dem Hydrazon-Liganden $^{\text{NMe}2}\text{DAD}$ werden in der Literatur lediglich in einer Publikation beschrieben. BOLGER *et al.* gelang die Darstellung der Verbindung $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(^{\text{NMe}2}\text{DAD})][\text{PF}_6]_2$, welche jedoch im Hinblick auf eine Anwendbarkeit als Präkursor für ALD- und/oder CVD-Prozessen keine Relevanz besitzt.³²

³² bipy: 2,2'-Bipyridin.

Beschreibung der Verbindungen [Ru(anisol)(ⁱPrDAD)] (**61**) und [Ru(anisol)(^{NMe2}DAD)] (**62**)

Gemäß Schema 1.43 wurden die beiden Komplexe [Ru(anisol)(ⁱPrDAD)] (**61**) und [Ru(anisol)(^{NMe2}DAD)] (**62**) über die Umsetzung des Präkursors [RuCl₂(anisol)]₂ (**60**) mit dem jeweiligen Neutralliganden ⁱPrDAD (**23**) bzw. ^{NMe2}DAD (**24**) erhalten. Die Reduktion von Ruthenium(II) zu Ruthenium(0) gelang mithilfe eines Gemischs von K₂CO₃ in *iso*-Propanol und entspricht grundlegend der Synthesestrategie von HAN, KIM und KOH.^[73] Nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden unter Rückflussbedingungen wurden die Reaktionsgemische im Feinvakuum eingedampft, in *n*-Hexan suspendiert, filtriert und die erhaltenen Filtrate im Feinvakuum eingedampft. [Ru(anisol)(ⁱPrDAD)] (**61**) wurde dabei bereits als rot-orangefarbener Feststoff mit einer Ausbeute von 31% analysenrein erhalten. Eine zusätzliche Aufreinigung mittels Sublimation oder Umkondensation jeweils im dynamischen Feinvakuum ist prinzipiell möglich. Dem entgegen wurde [Ru(anisol)(^{NMe2}DAD)] (**62**) nach Eindampfen des *n*-Hexan-Extrakts mit wenigen Verunreinigungen erhalten, welche aber problemlos sublimativ im Feinvakuum bei 40 °C vom Produkt entfernt werden konnten. Das Produkt selbst lag daraufhin mit einer Ausbeute von 27% analysenrein vor, konnte jedoch auch mittels Sublimation bei entsprechend höheren Temperaturen oder mittels Umkondensation weiter aufgereinigt werden. Die erhaltenen Komplexe **61** und **62** wurden mittels ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und IR-Spektroskopie sowie EI(+)-Massenspektrometrie, Elementaranalyse, Einkristallstrukturanalyse und TGA/SDTA charakterisiert.



Schema 1.43: Darstellung von [Ru(anisol)(ⁱPrDAD)] (**61**) und [Ru(anisol)(^{NMe2}DAD)] (**62**).

Abbildung 1.60 zeigt die ¹H-NMR-Spektren der beiden Komplexe **61** und **62** gegenübergestellt. Dabei wurden die beiden Protonen im Ligandrückgrat des Diazadien-Liganden bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{H}} = 7.08$ (**61**) und 7.31 (**62**) ppm detektiert. Die Protonen am Ringsystem des Anisol-Liganden weisen typische Verschiebungen im aromatischen Bereich auf, wobei jene Signale für den Komplex mit ^{NMe2}DAD-Liganden geringfügig weiter tieffeldverschoben erscheinen. Die Resonanzen für die Methyl-Gruppen der OMe-Einheit des Anisol-Liganden wurden bei $\delta_{\text{H}} = 3.25$ (**61**) und 3.29 (**62**) ppm detektiert. Die beiden *iso*-Propyl-Gruppen von Komplex **61** wurden in Form eines Dubletts bei $\delta_{\text{H}} = 1.43$ ppm mit einer Kopplungskonstante von 6.7 Hz detektiert, wohingegen das Signal für die NMe₂-Gruppen in Komplex **62** in Form eines Singulets erscheint. Dass sowohl die *N*-Organo- (**61**) als auch die *N*-Amino-Einheiten (**62**) chemisch äquivalent als ein einziges Signal erhalten wurden, weist auf die C_s-Symmetrie innerhalb des Komplexes hin.

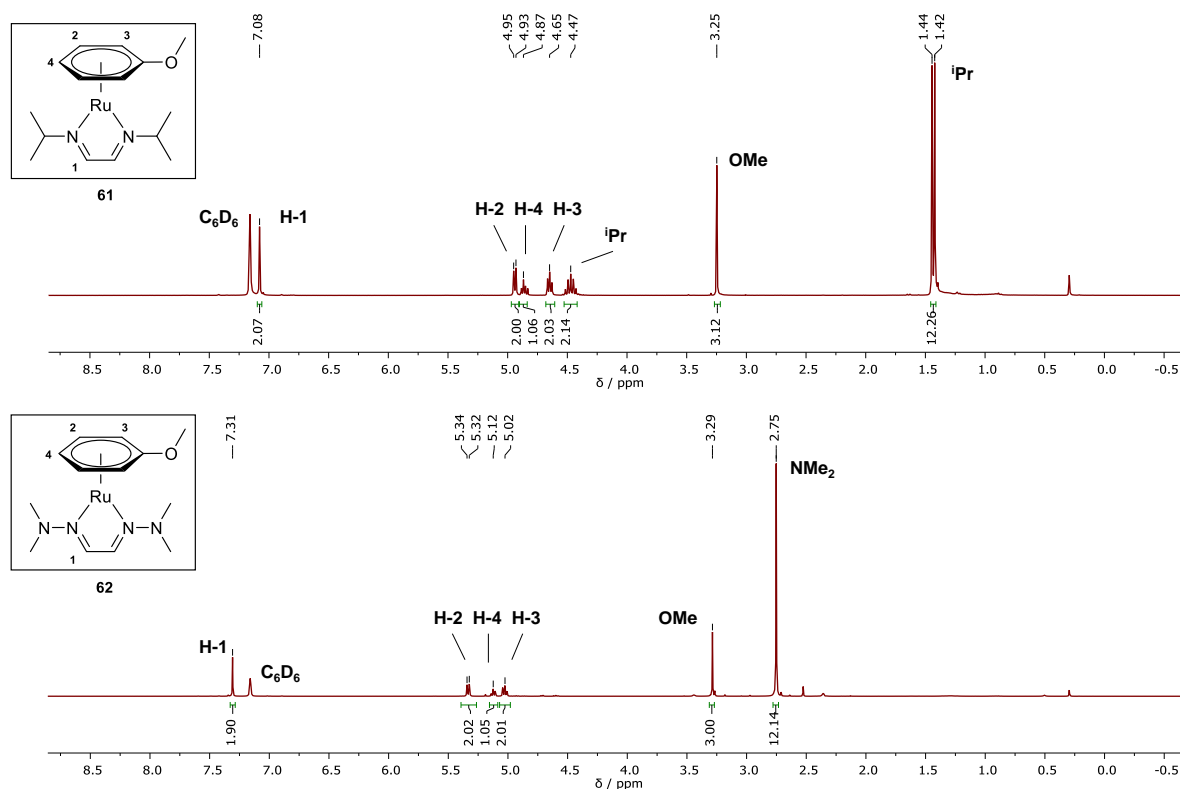


Abbildung 1.60: ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Ru}(\text{anisol})(i\text{PrDAD})]$ (**61**, oben) und $[\text{Ru}(\text{ansiol})(\text{NMe}_2\text{DAD})]$ (**62**, unten) (C_6D_6 , 300.2 MHz, 300 K).

In den $\text{EI}(+)$ -massenspektrometrischen Untersuchungen von $[\text{Ru}(\text{anisol})(i\text{PrDAD})]$ (**61**) konnte hochaufgelöst der entsprechende Molekülionenpeak bei $m/z = 350.0932$ (ber.: $m/z = 350.1124$) detektiert werden. Dieser entspricht auch dem Basispeak des Spektrums, was für eine verhältnismäßig hohe Stabilität des Komplexes unter den gegebenen Messbedingungen spricht. Hochaufgelöst konnten auch die Signale für den ionisierten Anisol-Liganden bei $m/z = 108.0569$ (ber.: $m/z = 108.0575$) und sogar jenes Signal für $[\text{Ru}]^+$ bei $m/z = 101.9040$ (ber.: $m/z = 101.9044$) erhalten werden. Dies weist trotz des Basispeaks von **61** auf einen definierten Zerfall unter EI -Bedingungen hin. Dem gegenüber steht $[\text{Ru}(\text{ansiol})(\text{NMe}_2\text{DAD})]$ (**62**), für das mit $m/z = 532.0845$ (ber.: $m/z = 352.0827$) ebenfalls der hochaufgelöste Molekülionenpeak erhalten wurde. Der Basispeak im Spektrum mit etwa $m/z = 44$ entspricht hingegen dem NMe_2 -Fragment. Im Spektrum waren ebenfalls das Signal für den NMe_2DAD -Liganden mit etwa $m/z = 142$ und das Signal für den Anisol-Liganden mit etwa $m/z = 108$ identifizierbar. Das Vorhandensein des Signals für die NMe_2 -Gruppe als Basispeak weist auf einen besseren Zerfall der Bishydrazonverbindung mit N -Amino-DAD-Ligandrückgrat im Vergleich zum analogen N -Organo-DAD-Liganden hin. Dieser Befund steht auch im Einklang mit den Beobachtungen, welche in den vorangegangenen Kapiteln bei vergleichender Betrachtung entsprechend substituierter Amidinat- und Guanidinat-Liganden gemacht wurden.

Von $[\text{Ru}(\text{anisol})(i\text{PrDAD})]$ (**61**) und von $[\text{Ru}(\text{ansiol})(\text{NMe}_2\text{DAD})]$ (**62**) konnten für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle jeweils durch Einengen einer n -Hexan-Lösung des Komplexes im Feinvakuum erhalten

werden. Verbindung **61** kristallisierte dabei in Form roter Nadeln im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Pbca$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Verbindung **62** kristallisierte in Form rot-orangefarbener Blöcke im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Abbildung 1.61 zeigt die erhaltenen Molekülstrukturen, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1.19 gegenübergestellt.

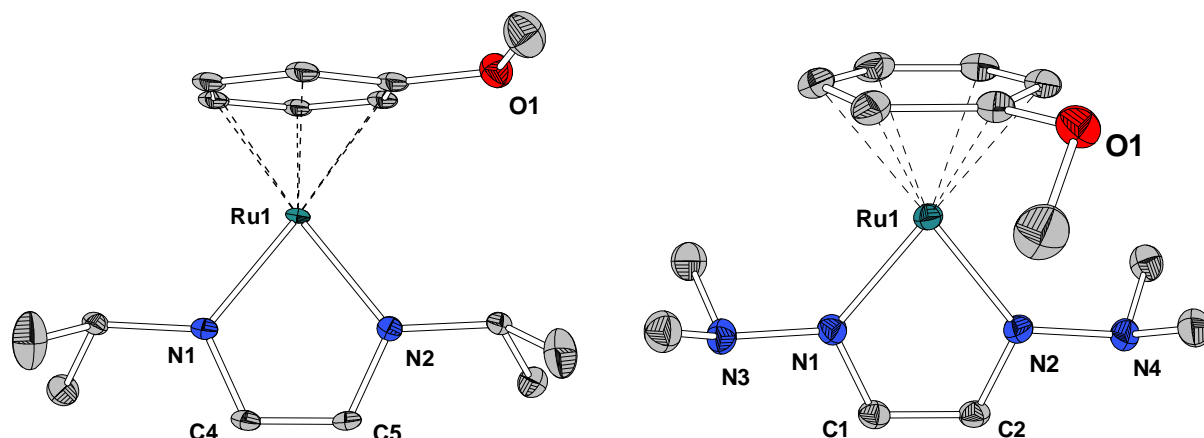


Abbildung 1.61: Molekülstrukturen von $[\text{Ru}(\text{anisol})(^i\text{PrDAD})]$ (**61**, links) und $[\text{Ru}(\text{anisol})(^{\text{NMe}_2}\text{DAD})]$ (**62**, rechts) im Festkörper. Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Tabelle 1.19: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für $[\text{Ru}(\text{anisol})(^i\text{PrDAD})]$ (**61**) und $[\text{Ru}(\text{anisol})(^{\text{NMe}_2}\text{DAD})]$ (**62**).

Verbindung 61 / Å		Verbindung 62 / Å		Verbindung 61 / °		Verbindung 62 / °	
Ru1-N1	1.993(3)	1.9986(14)	N1-Ru1-N2	78.27(14)		77.10(6)	
Ru1-N2	1.980(4)	1.9925(17)	N1-C1-C2	115.3(4)		114.68(16)	
Ru1-E*	1.701	1.715	N2-C2-C1	114.9(4)		114.08(16)	
N1-N3	-	1.4492(20)	Ru1-N1-C1-C2	3.0(6)		1.07(19)	
N2-N4	-	1.453(2)	Ru1-N2-C2-C1	1.5(6)		1.00(18)	
N1-C1	1.355(6)	1.353(3)					
N2-C2	1.362(5)	1.353(2)					
C1-C2	1.356(7)	1.371(3)					

E*: 6-Punkte-Ebene des Arens (Schwerpunkt des Arens als Referenzpunkt).

Die Rutheniumatome beider Komplexe sind von einem η^6 -koordinierendem Anisol-Liganden und von einem über die Stickstoffatome N1 und N2 bindenden Diazadien-Liganden koordiniert. Die Atome Ru1-N1-C1-C2-N2 bilden einen planaren, fünfgliedrigen Zyklus. Die Planarität wird anhand der Torsionswinkel Ru1-N1-C1-C2 ($\sim 3.0^\circ$) und Ru1-N2-C2-C1 ($\sim 1.5^\circ$) deutlich. Der Bisswinkel zum jeweiligen Diazadien-Ligand ist für beide Verbindungen mit etwa 78.3° (**61**) und 77.1° (**62**) in der gleichen Größenordnung. Die Ruthenium-Stickstoff-Bindungen weichen mit Werten von 1.98–2.00 Å in beiden Komplexen nicht signifikant voneinander ab. Da diese Bindungslängen zu kurz sind, um rein dativen Bindungen zu entsprechen, muss erwartungsgemäß von Rückbindungseffekten des Rutheniums in die π^* -Orbitale der koordinierenden Stickstoffatome ausgegangen werden. Der Schwerpunkt des Anisol-Liganden weist einen Abstand zum Zentralatom von etwa 1.70 Å (**61**) bzw. 1.72 Å (**62**) auf. Dieser Abstand ist erwartungsgemäß länger als beispielsweise für die in diesem Kapitel diskutierten Ruthenium(II)-Komplexe des Typs $[\text{RuX}(\text{aren})(\text{amidinat/guanidin})]$ (vgl. Kapitel 1.3.3.2) mit

Werten von 1.66–1.69 Å. Im geringfügig längeren Ru1-E*-Abstand des Bishydrazonkomplexes kann der stärkere π -Akzeptorcharakter, welchen der $^{\text{NMe}_2}\text{DAD}$ -Ligand auf das Zentralatom ausübt, erkannt werden. Die N-Organo-Einheit im $^{\text{iPr}}\text{DAD}$ -Ligand steht mit dem CH-Proton Richtung Aren-Ligand, sodass die beiden Methyl-Gruppen diesem ausweichen. Dem gegenüber stehen die N-Amino-Einheiten im $^{\text{NMe}_2}\text{DAD}$ -Ligand, bei welchem die beiden Methyl-Gruppen in Richtung des Aren-Liganden angeordnet sind. Dies ist eine Folge der abstoßenden Wechselwirkungen des freien Elektronenpaares der NMe_2 -Einheit mit der Elektronendichte am jeweils inneren Stickstoffatom und führt zu einer GAUCHE-Konformation an der N-N-Achse, wie er auch für Hydrazin-Einheiten bekannt ist.^[140] Die Strukturdaten für den freien $^{\text{iPr}}\text{DAD}$ -Ligand sind literaturbekannt und können für einen Vergleich mit der Bindungssituation in Komplex **61** herangezogen werden.^[141] So wurde die Bindungslänge der C-C-Bindung im Rückgrat des freien Liganden mit etwa 1.47 Å bestimmt, was einer Einfachbindung entspricht. Den C-N-Bindungen kann mit einer Länge von etwa 1.27 Å hingegen klar ein Doppelbindungscharakter zugesprochen werden.^[93] In Komplex **61** sind die Bindungslängen N1-C1 und N2-C2 (~ 1.36 Å) aber länger als für eine Doppelbindung erwartet. Die C1-C2-Bindungen (~ 1.37 Å) sind hingegen kürzer als erwartet.^[93] Der Grund für diesen gegenteiligen Befund steht im Zusammenhang mit den bereits genannten Rückbindungseffekten des Rutheniumatoms zum DAD-Liganden, welche zur Verschiebung von Elektronendichte im Ligandrückgrat führt. Dabei gilt je elektronenreicher das Zentralatom ist, desto größer ist die Metall-DAD-Rückbindung. In der Folge werden die Ru-N-Bindungen und die C-C-Bindungen im Ligandrückgrat kürzer und die jeweiligen C-N-Bindungen länger.

In der Literatur werden für Ruthenium(0)-Komplexe mit Anisol-Ligand als nächste strukturverwandte Komplexe zu den Verbindungen **61** und **62** nur von URA *et al.* entsprechende Strukturdaten der Verbindung $[\text{Ru}(\text{anisol})(\text{dimethylfumarat})_2]$ diskutiert (Abbildung 1.62). Sinnvoll verglichen werden kann jedoch nur der Abstand vom Zentralatom zum Anisol-Ligand, welcher mit etwa 1.78 Å geringfügig länger ist, als für **61** und **62** beobachtet wurde.^[142]

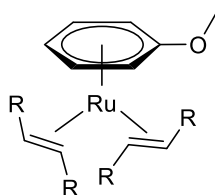


Abbildung 1.62: $[\text{Ru}(\text{anisol})(\text{dimethylfumarat})_2]$ als nächster strukturverwandter Komplex zu den Verbindungen $[\text{Ru}(\text{anisol})(^{\text{iPr}}\text{DAD})]$ (**61**) und $[\text{Ru}(\text{anisol})(^{\text{NMe}_2}\text{DAD})]$ (**62**).

Im Weiteren wurden die beiden Komplexe $[\text{Ru}(\text{anisol})(^{\text{iPr}}\text{DAD})]$ (**61**) und $[\text{Ru}(\text{anisol})(^{\text{NMe}_2}\text{DAD})]$ (**62**) mittels TGA/SDTA im Hinblick auf ihre thermischen Eigenschaften untersucht. Die erhaltenen Messkurven sind in Abbildung 1.63 gezeigt, die dazugehörigen Kenngrößen sind in Tabelle 1.20 gegenübergestellt. Ebenfalls gezeigt sind die Röntgenpulverdiffraktogramme der untersuchten Rückstände nach der thermischen Zersetzung.

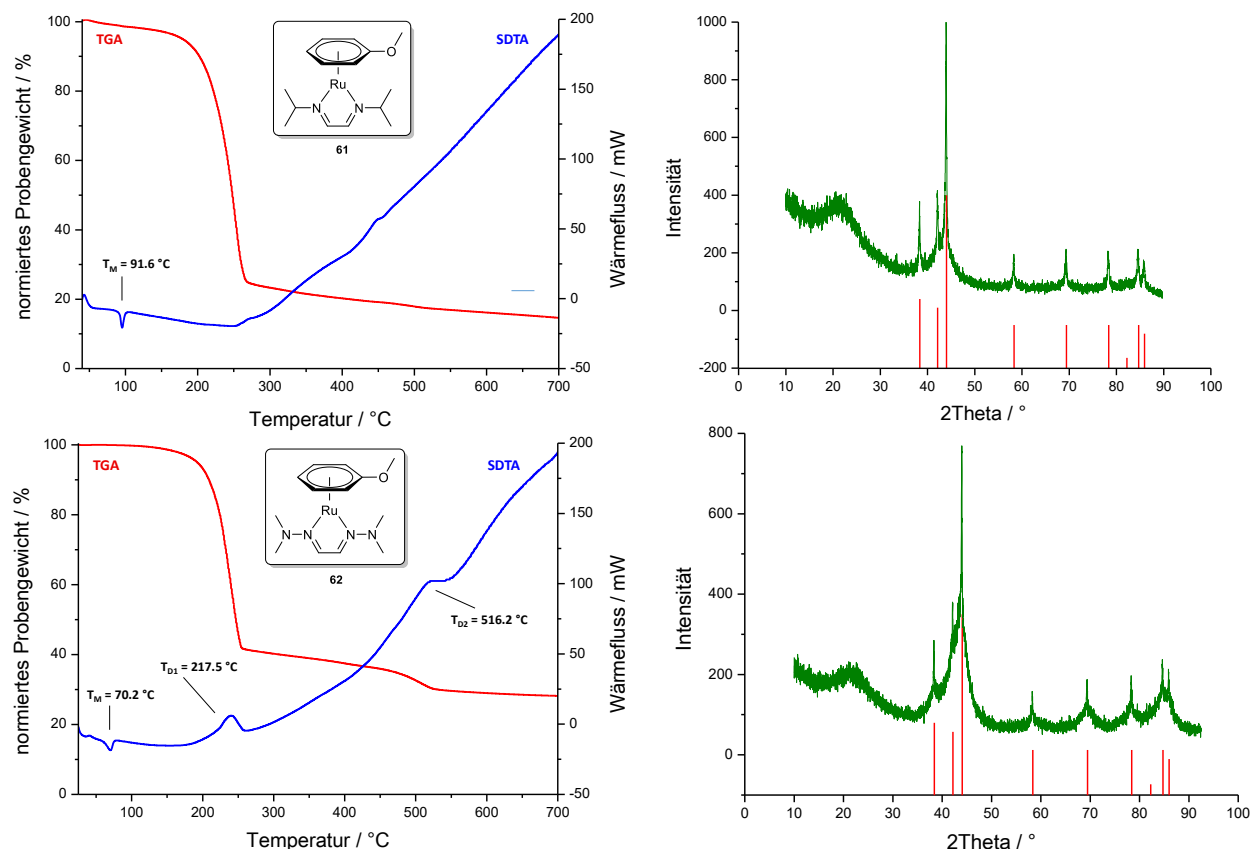


Abbildung 1.63: TGA- (rot) und SDTA-Kurve (blau) von $[\text{Ru}(\text{anisol})(\text{iPrDAD})]$ (**61**, oben, links) und $[\text{Ru}(\text{anisol})(\text{NMe}_2\text{DAD})]$ (**62**, unten, links) ($25\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 700\text{ }^\circ\text{C}$, 10 K/min , N_2 : 30 mL/min) mit dem jeweiligen RPD des Zersetzungsrückstands (grün) mit literaturbekannten Reflexlagen^[113] für elementares Ruthenium (rot, hexagonal: $P6_3/mmc$) (jeweils rechts).

Tabelle 1.20: Kenngrößen aus TGA/SDTA für $[\text{Ru}(\text{anisol})(\text{iPrDAD})]$ (**61**, $\omega(\text{Ru}) = 28.9\%$) und $[\text{Ru}(\text{anisol})(\text{NMe}_2\text{DAD})]$ (**62**, $\omega(\text{Ru}) = 28.8\%$).

	$[\text{Ru}(\text{anisol})(\text{iPrDAD})]$ (61)	$[\text{Ru}(\text{anisol})(\text{NMe}_2\text{DAD})]$ (62)
3%-Abbau / $^\circ\text{C}$	154.8	177.1
T_{MA} (1. Stufe) / $^\circ\text{C}$	252.9	239.9
T_{MA} (2. Stufe) / $^\circ\text{C}$	-	508.3
Gesamtmasseabbau / %	85.8	71.8
$T_{\text{M}}(\text{Onset})$ / $^\circ\text{C}$	91.6	60.1
$T_{\text{D1}}(\text{Onset})$ / $^\circ\text{C}$	n. b.	217.5
$T_{\text{D2}}(\text{Onset})$ / $^\circ\text{C}$	-	483.5

$25\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 700\text{ }^\circ\text{C}$, 10 K/min , N_2 : 30 mL/min .

Die TGA-Kurve von $[\text{Ru}(\text{anisol})(\text{iPrDAD})]$ (**61**) entspricht einem einstufigen Abbau, welchem über die erste Ableitung dieser Kurve lediglich ein Zersetzungsprozess zugrunde gelegt werden konnte. Über die SDTA-Kurve war es aufgrund des Kurvenverlaufs nicht möglich, einen Onset-Wert für die Zersetzung anzugeben. Die maximale Abbaugeschwindigkeit konnte jedoch mit $T_{\text{MA}} = 252.9\text{ }^\circ\text{C}$ bestimmt werden und ermöglicht somit einen gewissen Vergleich mit Komplex **62**. Die TGA-Kurve von $[\text{Ru}(\text{anisol})(\text{NMe}_2\text{DAD})]$ (**62**) entspricht einem zweistufigen Abbau. Über die SDTA-Kurve konnte für beide Stufen der jeweilige Onset-Wert für den Beginn der zugrundeliegenden Zersetzung mit $T_{\text{D1}}(\text{Onset}) = 217.5\text{ }^\circ\text{C}$ und $T_{\text{D2}}(\text{Onset}) = 483.5\text{ }^\circ\text{C}$ ermittelt

werden, die maximalen Abbaugeschwindigkeiten der Stufen liegen bei $T_{MA} = 239.9\text{ °C}$ und 508.3 °C . Ein signifikanter Unterschied beider Verbindungen ist durch deren Schmelzpunkt gegeben, welcher für Verbindung **60** mit $T_M = 91.6\text{ °C}$ deutlich höher liegt als für den Bishydrazonkomplex **62** mit $T_M = 60.1\text{ °C}$. An dieser Stelle kann zum wiederholten Male im Rahmen der vorliegenden Arbeit der direkte Zusammenhang zwischen einem höher liegenden Schmelzpunkt bei höherer Symmetrie in der Festkörpermolekülstruktur beschrieben werden. Über die Einkristallstrukturanalyse konnte gezeigt werden, dass Komplex **61** in einem Kristallsystem von höherer Symmetrie (orthorhombisch) kristallisierte, als Verbindung **62** (monoklin). Da die untersuchten Substanzen in kristalliner Form eingewogen wurden, kann folglich dieser Zusammenhang abgeleitet werden. Mittels optischer Schmelzpunktbestimmungen konnten die über die SDTA-Kurve bestimmten Schmelz- und Zersetzungsprozesse nachvollzogen werden. Dabei waren in beiden Fällen deutliche Verdampfungsprozesse der Komplexe vor ihrer Zersetzung erkennbar, sodass die erhaltenen Werte für den Gesamtmasseabbau keine Rückschlüsse auf mögliche Zersetzungsprodukte zulassen. Nach der Zersetzung beider Komplexe waren jeweils metallisch glänzende Rückstände im verwendeten Tiegel erkennbar, welche auf das Vorliegen von elementarem Ruthenium schließen ließen. Die Untersuchungen der erhaltenen Rückstände mittels Röntgenpulverdiffraktometrie bestätigten diese Vermutung. Für beide Bestimmungen konnten geringfügig verbreiterte Signale detektiert werden, welche mit literaturbekannten Reflexlagen von elementarem Ruthenium übereinstimmen.

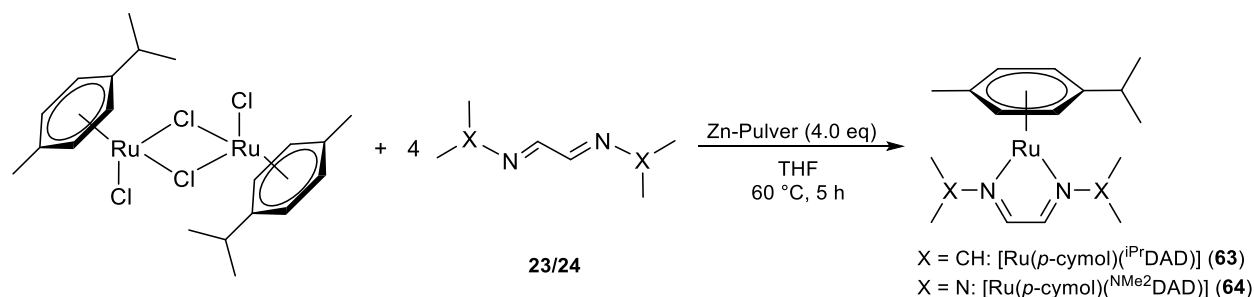
Beschreibung der Verbindungen $[Ru(p\text{-cymol})(^iPrDAD)]$ (**63**) und $[Ru(p\text{-cymol})(^{NMe_2}DAD)]$ (**64**)

Die Darstellung der Verbindungen $[Ru(p\text{-cymol})(^iPrDAD)]$ (**63**) und $[Ru(p\text{-cymol})(^{NMe_2}DAD)]$ (**64**) erfolgte zunächst über die Umsetzung des kommerziell erhältlichen Präkursors $[RuCl_2(p\text{-cymol})]_2$ mit zwei Äquivalenten des jeweiligen Neutralliganden iPrDAD (**23**) bzw. $^{NMe_2}DAD$ (**24**) in einem Gemisch aus K_2CO_3 in *iso*-Propanol. Nach der Aufarbeitung wurden dabei rote Öle erhalten, welche umkondensiert und sogar destilliert³³ werden konnten. Selbst unter großem Aufwand gelang es aber nicht Nebenprodukten abzutrennen.³⁴ Dabei konnten die Verunreinigungen zwar nicht identifiziert werden, aufgrund entsprechender Signale in den NMR-Spektren konnte aber unter anderem von Ruthenium-Komplexen auf Basis des *para*-Cymol-Liganden ausgegangen werden. Nachdem sich aller Aufwand zur Isolierung der Zielverbindungen als nicht zielführend herausstellte, wurden alternative Reduktionsmittel für die Darstellung der gewünschten Komplexe untersucht. Dabei erwies sich die Verwendung von SOLVONA® in THF oder KH in *iso*-Propanol als nicht geeignet, wohingegen sich jedoch die Verwendung von Zink-Pulver in THF als Mittel der Wahl herausstellte. Die erfolgreiche Darstellung der Verbindungen **63** und **64** gelang gemäß Schema 1.44 über die Vorlage des Präkursors $[RuCl_2(p\text{-cymol})]_2$, von vier Äquivalenten des jeweiligen Diazadien-Liganden **23** oder **34** sowie von vier Äquivalenten an Zink-Pulver. Alle Stoffe wurden in THF aufgenommen und fünf Stunden bei 60 °C gerührt. Vier Äquivalente des

³³ In einigen Arbeiten oder Veröffentlichungen wird oftmals das einfache Umkondensieren einer Verbindung mit dem Begriff der Destillation gleichgesetzt. In der vorliegenden Arbeit wird zwischen diesen beiden Methoden jedoch streng unterschieden, da das Trennvermögen einer Destillation je nach Versuchsaufbau ein deutlich anderes ist. In beiden Fällen wird dabei nur die jeweilige Methodik im Labor betrachtet und keine industriellen Applikationen.

³⁴ Der größere Aufwand schließt zum einen die Verwendung von VIGREUX-Kolonnen verschiedener Art ein, zum anderen aber auch eine Destillation im Hochvakuum, welche ebenfalls keine bessere Trennung ermöglichte.

jeweiligen Liganden wurden eingesetzt, um die Bildung der Zink-Komplexe $[\text{Zn}(\text{RDAD})_2]$ oder $[\text{ZnCl}_2(\text{RDAD})]$ zu kompensieren. Solche Komplexe wurden zwar nie nachgewiesen, die Bildung ist jedoch plausibel und lässt sich indirekt auch daran erkennen, dass die Wahl eines Überschusses an Diazadien-Ligand zu einer erhöhten Ausbeute der Zielverbindungen führte.³⁵ Auch Zink wird im Überschuss eingesetzt, da rein stöchiometrisch lediglich zwei Äquivalente an Zink-Pulver benötigt werden, um zum einen die nötigen Reduktionsäquivalente für die zwei Ruthenium(II)-Atome pro Präkursor-Molekül zu liefern und zum anderen die vier Äquivalente an Chlorido-Einheiten in Form von ZnCl_2 abzufangen. Die Verwendung von vier Äquivalenten wurde dennoch empirisch ermittelt und stellte sich aus den besagten Gründen als vorteilhaft für eine höhere Ausbeute der Zielverbindungen heraus.



Schema 1.44: Darstellung von $[\text{Ru}(p\text{-cymol})(i\text{PrDAD})]$ (**63**) und $[\text{Ru}(p\text{-cymol})(\text{NMe}_2\text{DAD})]$ (**64**).

Die Aufarbeitung der Verbindungen erfolgte zunächst über das Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum und Aufnahme des Rückstands in Toluol. Anschließend wurden die Gemische filtriert und die Filtrate im Feinvakuum eingedampft. Toluol stellte sich für die Aufarbeitung als geeigneter heraus als *n*-Hexan, was sich vor allem in einer wesentlich höheren Ausbeute der Zielverbindungen widerspiegelte. In beiden Fällen wurde ein dunkelroter, öliges Rückstand erhalten aus welchem die Zielverbindungen herauskondensiert wurden. Dafür wurde der Vorlagekolben im Ölbad auf 120 °C erhitzt, während auf der gesamten Apparatur dynamisches Feinvakuum vorlag. Beide Verbindungen stiegen als roter Dampf in der Apparatur hoch und kondensierten an der kälteren Kolbenwand. In Abbildung 1.64 ist der Prozess zur Isolierung von $[\text{Ru}(p\text{-cymol})(\text{NMe}_2\text{DAD})]$ (**63**) bildlich dokumentiert. Der Komplex $[\text{Ru}(p\text{-cymol})(i\text{PrDAD})]$ (**63**) konnte letztlich über diese Syntheseführung mit einer Ausbeute von 46% auf die diskutierte Weise als rote Flüssigkeit isoliert werden, welche nach Abkühlen auf Raumtemperatur vollständig auskristallisierte. $[\text{Ru}(p\text{-cymol})(\text{NMe}_2\text{DAD})]$ (**64**) wurde gemäß Abbildung 1.64 ebenfalls als rote Flüssigkeit jedoch mit einer Ausbeute von 62% isoliert und lag bei Raumtemperatur vollständig in der festen Phase vor. Die beiden Verbindungen wurden mittels ^1H -NMR, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie sowie mittels EI(+)-Massenspektrometrie, Elementaranalyse und TGA/SDTA charakterisiert. Im Fall von Verbindung **64** war es darüber hinaus möglich, eine Einkristallstrukturanalyse durchzuführen.

³⁵ Nicht veröffentlichte Vorarbeiten in der eigenen Arbeitsgruppe zeigten bei einer Reduktion mit Magnesium in Gegenwart eines DAD-Liganden die Bildung von $[\text{Mg}(\text{RDAD})_2]$. Die Komplexierung des Magnesiums führte ebenfalls zu einer geringeren Ausbeute der Zielverbindung. Dem wurde durch Erhöhung der Äquivalente an DAD-Ligand erfolgreich entgegengewirkt.

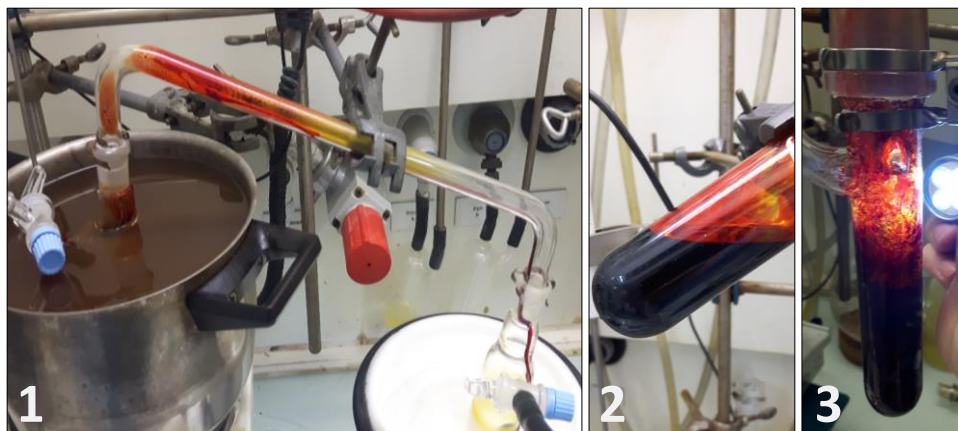


Abbildung 1.64: Bild 1: Isolierung von $[\text{Ru}(p\text{-cymol})(\text{NMe}_2\text{DAD})]$ (**64**) mittels Kondensation aus dem Rückstand nach der Aufarbeitung. Im gezeigten Fall erwies sich die Verwendung einer Etherbrücke als vorteilhaft, da eine größere Menge an Produkt erwartet wurde (65.3 mmol Ansatz in Bezug auf $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymol})]_2$). Bild 2: flüssige Zielverbindung **64** nach vollständiger Umkondensation. Bild 3: Übergang von der flüssigen in eine kristalline Phase nach Abkühlen des Kondensats auf Raumtemperatur.

In Abbildung 1.65 sind die erhaltenen ^1H -NMR-Spektren der beiden Komplexe $[\text{Ru}(p\text{-cymol})(i\text{PrDAD})]$ (**63**) und $[\text{Ru}(p\text{-cymol})(\text{NMe}_2\text{DAD})]$ (**64**) abgebildet. Die chemischen Verschiebungen vergleichbarer Einheiten entsprechen jenen, welche für den analogen Anisol-Komplex des vorangegangenen Unterkapitels beschrieben wurden.

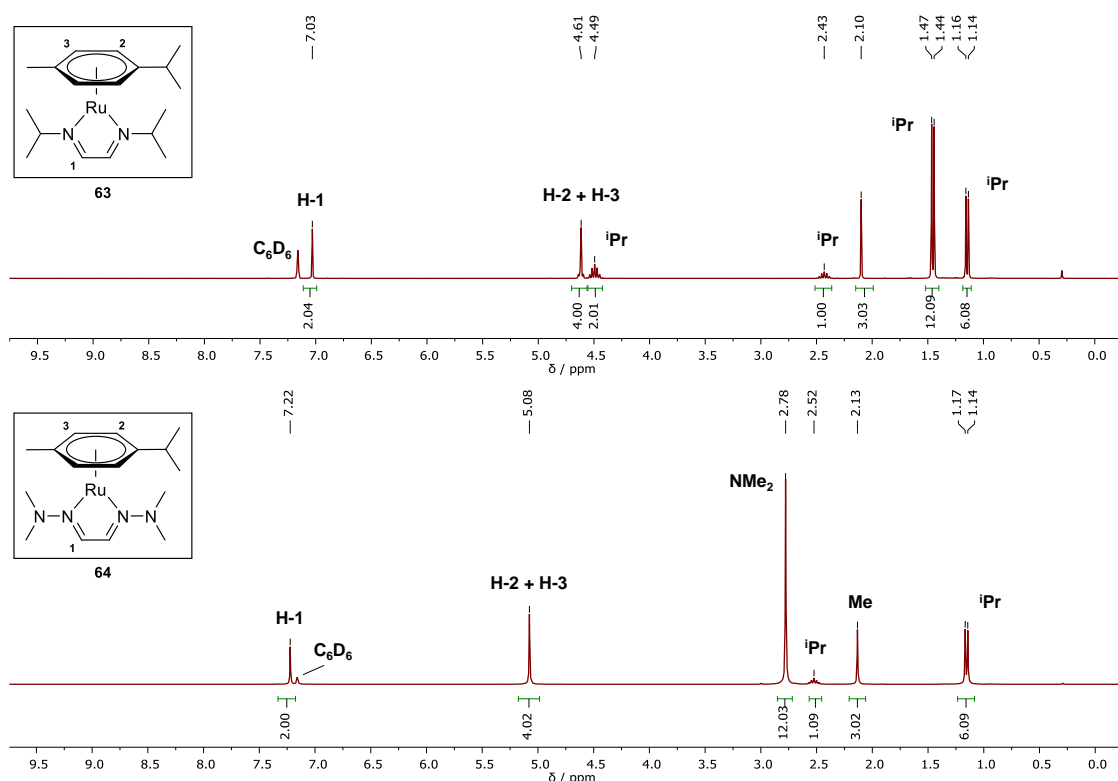


Abbildung 1.65: ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Ru}(p\text{-cymol})(i\text{PrDAD})]$ (**63**, oben) und $[\text{Ru}(p\text{-cymol})(\text{NMe}_2\text{DAD})]$ (**64**, unten) (C_6D_6 , 300.2 MHz, 300 K).

Das am weitesten tieffeldverschobene Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 7.03$ (**63**) und 7.22 ppm (**64**) kann jeweils den Protonen an den sp^2 -Kohlenstoffatomen des Diazadien-Ligandrückgrats zugeordnet werden. Den deutlichsten Unterschied dieser beiden Spektren mit jenen der analogen Anisol-Komplexe liegt in den Resonanzen für die Protonen am aromatischen Zyklus des Aren-Liganden. Infolge einer Isochronie wurde für die Protonen H-2 und H-3 nur ein Signal detektiert.

In den EI(+)-massenspektrometrischen Untersuchungen von $[\text{Ru}(p\text{-cymol})(^{\text{iPr}}\text{DAD})]$ (**63**) konnte der Molekülionenpeak für **63** hochaufgelöst bei $m/z = 376.1443$ (ber.: $m/z = 376.1453$) detektiert werden. Entsprechend den Untersuchungen des Anisol-Analogons $[\text{Ru}(\text{anisol})(^{\text{iPr}}\text{DAD})]$ (**61**) ist der Molekülionenpeak auch im Fall von **63** gleichzeitig der Basispeak im Spektrum. Der untersuchte Komplex scheint folglich unter den gegebenen Bedingungen sehr stabil zu sein. Auch $[\text{Ru}(p\text{-cymol})(^{\text{NMe}_2}\text{DAD})]$ (**64**) konnte hochaufgelöst mit $m/z = 378.1358$ (ber.: $m/z = 378.1357$) detektiert werden. Der Basispeak im Spektrum liegt bei etwa $m/z = 275$ und konnte keinem Fragment zugeordnet werden, wobei das Isotopenmuster auf eine Verbindung hinweist, welche Ruthenium enthält. Ein Signal, welches bei etwa $m/z = 134$ detektiert wurde, kann dem *para*-Cymol-Liganden zugeordnet werden.

Von $[\text{Ru}(p\text{-cymol})(^{\text{NMe}_2}\text{DAD})]$ (**64**) konnten für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle durch Eindampfen einer *n*-Hexan-Lösung des Komplexes im Feinvakuum erhalten werden. Verbindung **64** kristallisierte in Form roter Blöcke im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Abbildung 1.66 zeigt die erhaltene Molekülstruktur, sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Das Rutheniumatom wird im vorliegenden Komplex von einer η^6 -koordinierenden *para*-Cymol-Einheit und einem über die inneren Stickstoffatome N1 und N2 bindenden Diazadien-Liganden koordiniert. Die Atome Ru1-N1-C1-C2-N2 bilden einen nahezu planaren Zyklus, welcher anhand der Torsionswinkel Ru1-N1-C1-C2 ($\sim 2.95^\circ$) und Ru1-N2-C2-C1 ($\sim 2.47^\circ$) deutlich wird. Der Bisswinkel N1-Ru1-N2 beträgt etwa 77.2° . Der *para*-Cymol-Ligand weist einen Abstand von etwa 1.70 Å zum Zentralatom auf, was mit dem ermittelten Wert für die Anisol-Analoga **61** und **62** gut übereinstimmt. Das Rutheniumatom übt Rückbindungseffekte auf den DAD-Liganden aus, was beispielsweise an der Ru1-N1- und Ru1-N2-Bindung (~ 2.00 Å) deutlich wird, da sie zu kurz ist für eine rein dative Bindung. Aufgrund der genannten Effekte verschiebt sich die Elektronendichte im Ligandrückgrat, wodurch der N1-C1- und N2-C2-Bindung ein Einfachbindungscharakter und der C1-C2-Bindung ein Doppelbindungscharakter zugesprochen werden kann. Dieser Befund steht ebenfalls im Einklang mit den Strukturdaten der Anisol-Analoga **61** und **62**. Die NMe_2 -Einheiten des Diazadien-Liganden sind analog zum Komplex $[\text{Ru}(\text{anisol})(^{\text{NMe}_2}\text{DAD})]$ (**62**) in einer GAUCHE-Konformation angeordnet. Trotz des wesentlich höheren sterischen Anspruchs des *para*-Cymol-Liganden im vorliegenden Komplex **64** wird diese Anordnung im Festkörper beibehalten.

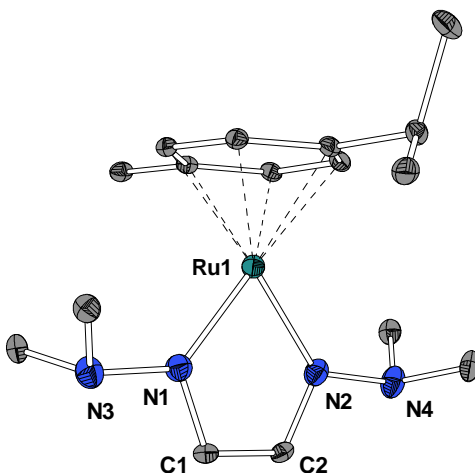


Abbildung 1.66: Molekülstruktur von $[\text{Ru}(p\text{-cymol})(\text{NMe}_2\text{DAD})]$ (**64**) im Festkörper. Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel /°: Ru1-N1: 1.9938(12), Ru1-N2: 1.9968(9), Ru1-E*: 1.704, N1-N3: 1.4427(14), N2-N4: 1.4448(13), N1-C1: 1.3564(16), N2-C2: 1.3516, C1-C2: 1.3727(17), N1-Ru1-N2: 77.18(4), N1-C1-C2: 113.86(11), N2-C2-C1: 114.83(19), Ru1-N1-C1-C2: 2.95(14), Ru1-N2-C2-C1: 2.47(14).

Die beiden Verbindungen $[\text{Ru}(p\text{-cymol})(\text{iPrDAD})]$ (**63**) und $[\text{Ru}(p\text{-cymol})(\text{NMe}_2\text{DAD})]$ (**64**) wurden mittels TGA/SDTA im Hinblick auf ihre thermischen Eigenschaften untersucht. Die erhaltenen Messkurven sind in Abbildung 1.67 gezeigt, die dazugehörigen Kenngrößen sind in Tabelle 1.21 gegenübergestellt. Die TGA-Kurven beider Verbindungen entsprechen einem einstufigen Abbau. $[\text{Ru}(p\text{-cymol})(\text{iPrDAD})]$ (**63**) weist dabei einen sehr definierten Masseverlust innerhalb eines Temperaturbereichs von etwa 150 °C auf. Hingegen zeigt die Verbindung $[\text{Ru}(p\text{-cymol})(\text{NMe}_2\text{DAD})]$ (**64**) neben einem anfänglich analogen Kurvenverlauf mit etwa 70% Masseverlust innerhalb eines Temperaturbereichs von ebenfalls etwa 150 °C dann ein Abflachen der Kurve über einen Bereich von etwa 250 °C und einem weiteren Masseverlust von etwa 6%. Eine zweite Stufe konnte über die erste Ableitung der TGA-Kurve nicht klar definiert werden und war über die SDTA-Kurve ebenfalls nicht bestimmbar. Die Kurvenverläufe beider Verbindungen sprechen für einen starken Verdampfungsprozess, welcher erst bei einer weit fortgeschrittenen Verdampfung in eine Zersetzung übergeht. Letztere ist anhand eines exothermen Signals in der SDTA-Kurve erkennbar. Dieses thermische Verhalten ist für Komplex **63** stärker ausgeprägt als für **64**, was durch den sehr hohen Gesamtmasseabbau von 97% deutlich wird. Der Bishydrazon-Komplex **64** scheint aufgrund des anfänglichen Kurvenverlaufs zunächst einer ähnlichen Verdampfung zu unterliegen, welche jedoch früher in eine Zersetzung übergeht und in der Folge zu einem geringeren Gesamtmasseverlust von etwa 77% führt. Beide Verbindungen zeigen einen niedrigen Schmelzpunkt bei $T_M = 38.0$ (**63**) und 54.7 °C (**64**), was in Kombination mit der guten Verdampfbarkeit das hohe Potential dieser Verbindungen für eine Anwendbarkeit in ALD- und/oder CVD-Prozessen offenbart. Es existiert ein breites Temperaturfenster von 193 °C (**63**) und 160 °C (**64**), in welchem eine Verdampfung der Verbindungen realisierbar sein sollte. Eine hilfreiche Kenngröße ist dabei der 3%-Abbau, durch welchen es möglich ist, ein weiteres Temperaturfenster für eine zersetzungsfreie Verdampfung zu definieren. In diesem Sinne ergeben sich Temperaturfenster von etwa 148 °C (**63**) und etwa 132 °C (**64**), in welchen die Verbindungen zersetzungsfrei verdampfbar sein sollten.

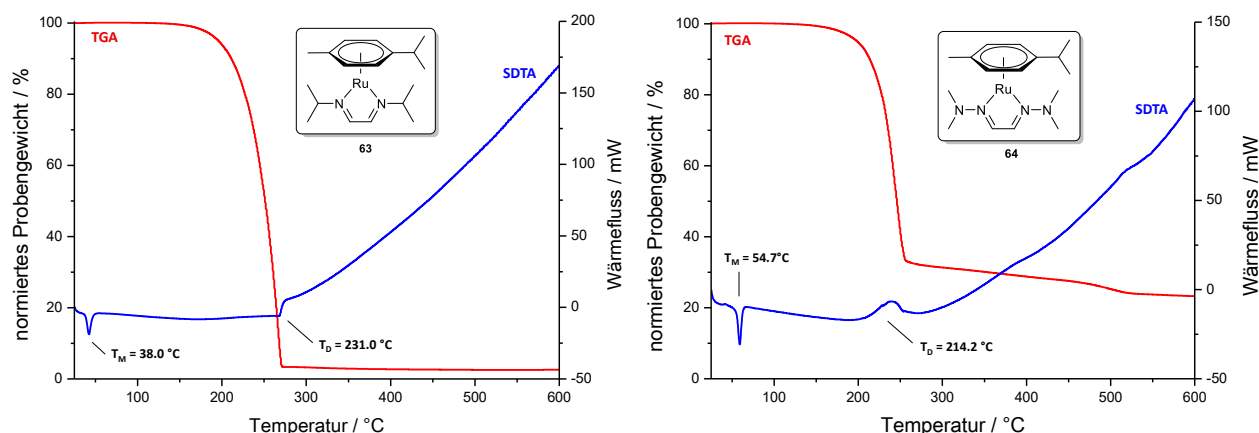


Abbildung 1.67: TGA- (rot) und SDTA-Kurve (blau) von $[\text{Ru}(p\text{-cymol})(i\text{PrDAD})]$ (**63**, links) und $[\text{Ru}(p\text{-cymol})(\text{NMe}_2\text{DAD})]$ (**64**, rechts) ($25\text{ °C} \rightarrow 600\text{ °C}$, 10 K/min , N_2 : 30 mL/min).

Tabelle 1.21: Kenngrößen aus TGA und SDTA für $[\text{Ru}(p\text{-cymol})(i\text{PrDAD})]$ (**63**, $\omega(\text{Ru}) = 26.9\%$) und $[\text{Ru}(p\text{-cymol})(\text{NMe}_2\text{DAD})]$ (**64**, $\omega(\text{Ru}) = 26.8\%$).

	$[\text{Ru}(p\text{-cymol})(i\text{PrDAD})]$ (63)	$[\text{Ru}(p\text{-cymol})(\text{NMe}_2\text{DAD})]$ (64)
3%-Abbau / °C	185.6	186.8
T_{MA} / °C	229.4	217.0
Gesamtmasseabbau / %	97.1	76.9
$T_{\text{M}}(\text{Onset})$ / °C	38.0	54.7
$T_{\text{D}}(\text{Onset})$ / °C	231.0	214.2

$25\text{ °C} \rightarrow 600\text{ °C}$, 10 K/min , N_2 : 30 mL/min .

In Anbetracht der vielversprechenden Eigenschaften der Komplexe **63** und **64** wurden eingehendere Untersuchungen durchgeführt. Dafür wurden an $[\text{Ru}(p\text{-cymol})(\text{NMe}_2\text{DAD})]$ (**64**) isotherme Messungen etwa 10 °C unterhalb des 3%-Abbaus (175 °C) sowie etwa 10 °C oberhalb des 3%-Abbaus (195 °C) über einen Zeitraum von einer Stunde durchgeführt. Die erhaltenen Isothermen sind in Abbildung 1.68 gezeigt.

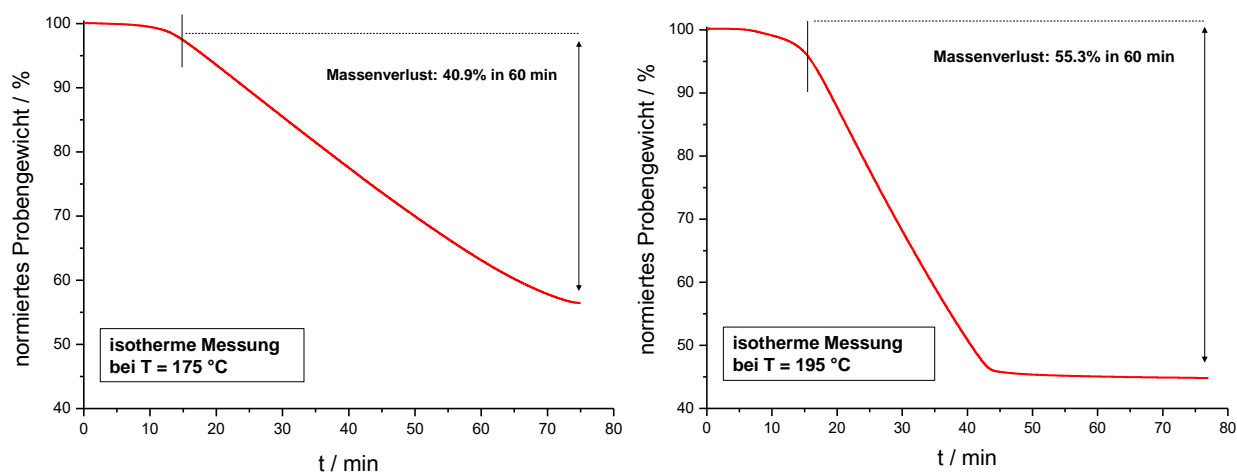
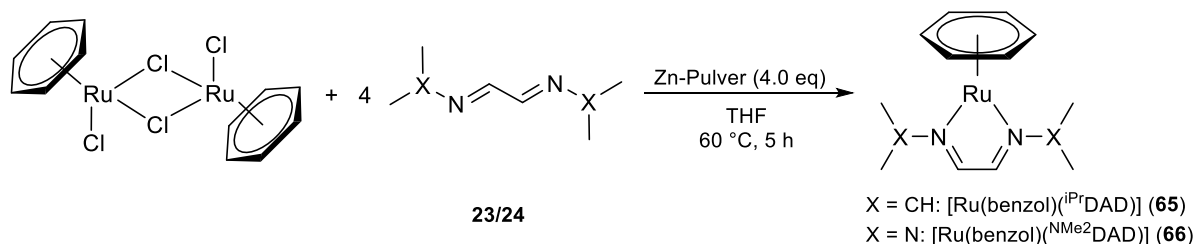


Abbildung 1.68: TGA-Kurven von $[\text{Ru}(p\text{-cymol})(\text{NMe}_2\text{DAD})]$ (**64**) unter isothermen Messbedingungen. Links: Isotherme Messung bei 175 °C für 60 min , Rechts: Isotherme Messung bei 195 °C für 60 min (N_2 : 30 mL/min). Der senkrechte Strich bei $t = 15\text{ min}$ zeigt den Beginn der isothermen Prozessführung an.

Die isotherme Prozessführung, welche bei $T = 175\text{ }^{\circ}\text{C}$ und somit $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ unterhalb des 3%-Abbaus durchgeführt wurde zeigt einen linearen Abfall der TGA-Kurve mit einem Masseverlust von etwa 51%. Da die Kurve nicht abflacht, kann davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei einzig um einen Verdampfungsprozess handelt und keine Zersetzung eingetreten ist. Da bereits während der Aufheizphase vor der isothermen Prozessführung ein Teil der Probe verdampft wurde, liegt der Gesamtmasseabbau in diesem Experiment bei etwa 44%. Dies entspräche in Bezug auf eine Anwendung in entsprechenden Gasphasenabscheidungsprozessen einer Verdampfungsrate, welche diese Verbindung definitiv zu einer potentiellen Alternative für etablierte Präkursoren machen würde. Im Fall der isothermen Prozessführung bei $T = 195\text{ }^{\circ}\text{C}$, also $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ über dem 3%-Abbau, lässt sich ganz deutlich ein Zersetzungsprozess erkennen. Der steile, lineare Kurvenverlauf flacht bei einem Gesamtmasseabbau von etwa 55% gänzlich ab und erreicht bereits nach etwa 30 Minuten ein Plateau, bei welchem kein weiterer Masseverlust mehr stattfindet. Die Probe hat sich folglich während der Verdampfung größtenteils zersetzt und bildet einen bei dieser Temperatur nicht mehr flüchtigen Rückstand mit etwa 45% der eingewogenen Masse. Diese beiden isothermen Messungen verdeutlichen, dass es möglich ist, Verbindung **64** zersetzungsfrei mit einer Rate von bis zu 44% Masseverlust pro Stunde $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ unterhalb des 3%-Abbaus zu verdampfen. Hingegen kommt es bei $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ oberhalb des 3%-Abbaus bereits zu deutlichen Zersetzungsprozessen. Sieht man Komplex **64** in seinen Eigenschaften als stellvertretend für die gesamte Verbindungsklasse der $[\text{Ru}(\text{aren})(^{\text{R}}\text{DAD})]$ -Komplexe, so offenbaren die Untersuchungen zu dessen thermischen Verhalten das hohe Potential dieser Verbindungen für eine industrielle Anwendbarkeit.

Beschreibung der Verbindungen $[\text{Ru}(\text{benzol})(^{\text{iPr}}\text{DAD})]$ (**65**) und $[\text{Ru}(\text{benzol})(^{\text{NMe}_2}\text{DAD})]$ (**66**)

Die Komplexe $[\text{Ru}(\text{benzol})(^{\text{iPr}}\text{DAD})]$ (**65**) und $[\text{Ru}(\text{benzol})(^{\text{NMe}_2}\text{DAD})]$ (**66**) wurden ebenfalls über die in dieser Arbeit entwickelte, besonders selektive Methode mittels Zink/THF als Reduktionsmittel erhalten. Gemäß Schema 1.45 wurden dafür $[\text{RuCl}_2(\text{benzol})]_2$, vier Äquivalente an dem jeweiligen Diazadien-Ligand **23** bzw. **24** und vier Äquivalente an Zink-Pulver in THF suspendiert und für fünf Stunden bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die Aufarbeitung der Verbindungen erfolgte in gleicher Weise wie für ihre *para*-Cymol-Analoga und führte zu dunkelroten Rückständen, aus welchen die Zielverbindungen letztlich mittels Umkondensation im dynamischen Feinvakuum isoliert wurden. $[\text{Ru}(\text{benzol})(^{\text{iPr}}\text{DAD})]$ (**65**) konnte mit einer Ausbeute von 46% erhalten werden, $[\text{Ru}(\text{benzol})(^{\text{NMe}_2}\text{DAD})]$ (**66**) mit einer Ausbeute von 60%. Beide Verbindungen kondensierten als dunkelrote Flüssigkeit, welche nach Abkühlen auf Raumtemperatur vollständig in die feste Phase übergingen. Die Charakterisierung der Verbindungen erfolgte mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie sowie mittels EI(+)-Massenspektrometrie, Einkristallstrukturanalyse, Elementaranalyse und TGA/SDTA.



Schema 1.45: Darstellung von $[\text{Ru}(\text{benzol})(^{\text{iPr}}\text{DAD})]$ (**65**) und $[\text{Ru}(\text{benzol})(^{\text{NMe}_2}\text{DAD})]$ (**66**).

Abbildung 1.69 zeigt die ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Ru}(\text{benzol})(^i\text{PrDAD})]$ (**65**) und $[\text{Ru}(\text{benzol})(^{\text{NMe}_2}\text{DAD})]$ (**66**), welche grundlegend in Bezug auf die chemischen Verschiebungen vergleichbarer Gruppen mit jenen Spektren übereinstimmen, welche für die analogen Anisol- und *para*-Cymol-Komplexe bereits diskutiert wurden. Für die Resonanzen der Protonen des Benzol-Liganden wurde aufgrund deren chemischen Äquivalenz erwartungsgemäß ein gemeinsames Signal in Form eines Singuletts detektiert. Dabei ist das entsprechende Signal von Komplex **66** mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 5.19$ ppm weiter tieffeldverschoben als jenes für Komplex **65** bei $\delta_{\text{H}} = 4.83$ ppm. Folglich scheint der $^{\text{NMe}_2}\text{DAD}$ -Ligand einen geringeren σ -Donorcharakter und gleichzeitig stärkeren π -Akzeptorcharakter auf das Rutheniumatom auszuüben als der $^i\text{PrDAD}$ -Ligand. In der Folge kommt es zu einer stärkeren Entschirmung der Protonen im Benzol-Liganden. Aufgrund der C_s -Symmetrie in den Komplexen wurden die Resonanzen für die *iso*-Propyl- (**65**) und die NMe_2 -Gruppen (**66**) als gemeinsames Signal in Form eines Singuletts bei $\delta_{\text{H}} = 2.71$ ppm detektiert.

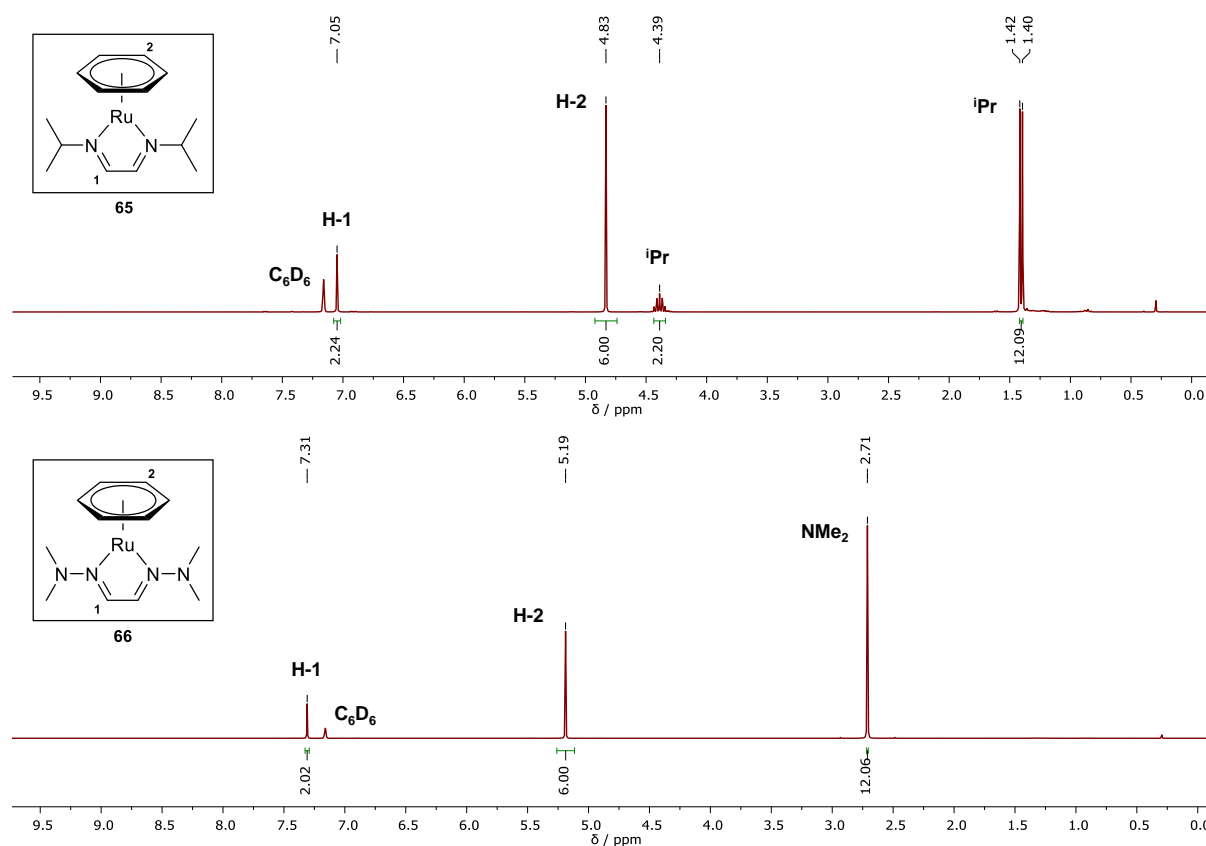


Abbildung 1.69: ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Ru}(\text{benzol})(^i\text{PrDAD})]$ (**65**, oben) und $[\text{Ru}(\text{benzol})(^{\text{NMe}_2}\text{DAD})]$ (**66**, unten) (C_6D_6 , 300.2 MHz, 300 K).

Die Untersuchungen mittels $\text{EI}(+)$ -Massenspektrometrie fügen sich in die Reihe der bereits diskutierten Ergebnisse für die Anisol- (**61**, **62**) und die *para*-Cymol-Analoga (**63**, **64**) ein. Demzufolge wurde für den Komplex $[\text{Ru}(\text{benzol})(^i\text{PrDAD})]$ (**65**) bei $m/z = 320.0805$ (ber.: $m/z = 320.0827$) der entsprechende Molekulationspeak hochaufgelöst detektiert, wobei dieses Signal auch gleichzeitig dem Basispeak im Spektrum

entspricht. Der MolekÜlionenpeak von $[\text{Ru}(\text{benzol})(^{\text{NMe}_2}\text{DAD})]$ (**66**) wurde bei $m/z = 322.0733$ (ber.: $m/z = 322.0731$) zwar ebenfalls hochaufgelöst nachgewiesen, jedoch besitzt dieser Peak nur eine sehr geringe Intensität. Der Basispeak im Spektrum liegt bei etwa $m/z = 44$ und kann dem NMe_2 -Fragment zugeordnet werden. In beiden Spektren konnten darüber hinaus Fragmente identifiziert werden, welche dem Benzol-Ligand, dem jeweiligen DAD-Ligand und dem $[\text{Ru}(\text{benzol})]^+$ -Fragment zugeordnet werden konnten. Dies ließ den Rückschluss auf einen definierten Zerfallsweg beider Komplexe unter den gegebenen Bedingungen zu.

Sowohl von $[\text{Ru}(\text{benzol})(^{\text{iPr}}\text{DAD})]$ (**65**) als auch von $[\text{Ru}(\text{benzol})(^{\text{NMe}_2}\text{DAD})]$ (**66**) konnten für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle durch Abkühlen einer flüssigen Phase der Verbindungen erhalten werden. Bei diesem Vorgang kristallisierte Verbindung **65** in Form roter Blöcke im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Verbindung **66** kristallisierte in Form gelber Blöcke im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit ebenfalls vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Dabei befinden sich in der asymmetrischen Einheit ein Komplex-, sowie zwei halbe Naphthalin-Moleküle, von welchen eines fehlgeordnet ist. Die Herkunft dieser Naphthalin-Moleküle ist unklar, es wurde jedoch vermutet, dass sie als Verunreinigungen bereits im Edukt $[\text{RuCl}_2(\text{benzol})]_2$ vorlagen, da die Bildung während der Darstellung der Zielverbindung **66** wenig plausibel erscheint. Der Datensatz von Komplex **66** besitzt keine hohe Güte, was sich in nicht zuzuordnender Restelektronendichte, sowie den relativ großen Auslenkungsfaktoren zeigt und folglich zu hohen Fehlerwerten führte. Abbildung 1.70 zeigt die erhaltenen Molekülstrukturen der Verbindungen **65** und **66**, wobei die Darstellung von **66** aus besagten Gründen mit Ellipsoiden geringerer Aufenthaltswahrscheinlichkeiten erfolgt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1.22 gegenübergestellt.

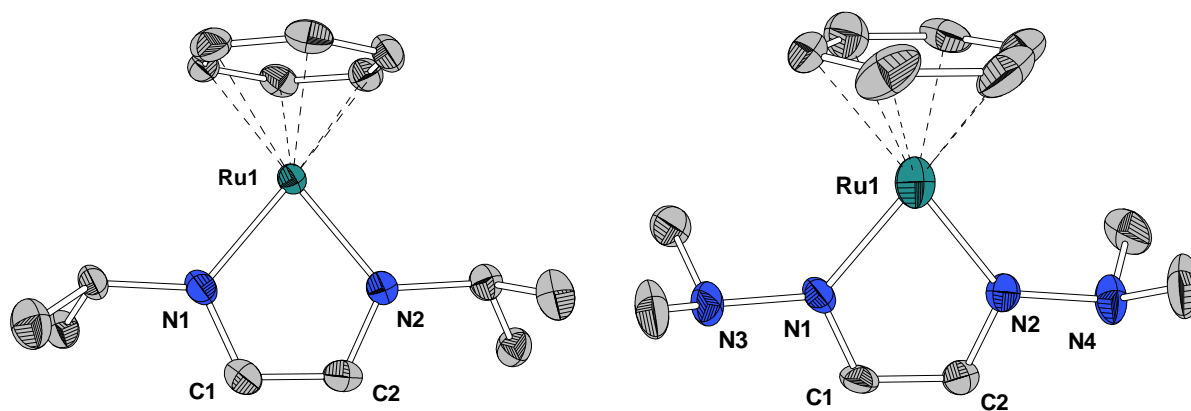


Abbildung 1.70: Molekülstrukturen von $[\text{Ru}(\text{benzol})(^{\text{iPr}}\text{DAD})]$ (**65**, links) und $[\text{Ru}(\text{benzol})(^{\text{NMe}_2}\text{DAD})]$ (**66**, rechts) im Festkörper. Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit 50% (**64**) bzw. 30% (**65**) Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Tabelle 1.22: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für [Ru(benzol)(ⁱPrDAD)] (**65**) u. [Ru(benzol)(^NMe₂DAD)] (**66**).

	Verbindung 65 / Å	Verbindung 66 / Å		Verbindung 65 / °	Verbindung 66 / °
Ru1-N1	1.985(3)	1.979(8)	N1-Ru1-N2	78.49(14)	76.3(3)
Ru1-N2	1.987(3)	1.962(7)	Ru1-N1-C1	115.6(3)	118.3(6)
Ru1-E*	1.693	1.690	N1-C1-C2	114.8(4)	113.4(8)
N1-N3	-	1.45(12)	N2-C2-C1	115.3(4)	112.9(8)
N2-N4	-	1.47(10)	Ru1-N1-C1-C2	1.0(5)	0.(1)
N1-C1	1.360(5)	1.34(12)	Ru1-N2-C2-C1	2.8(4)	0.6(10)
N2-C2	1.351(5)	1.35(11)			
C1-C2	1.366(5)	1.38(12)			

E*: 6-Punkte-Ebene des Arens (Schwerpunkt des Arens als Referenzpunkt).

Die Rutheniumatome werden in beiden Komplexen jeweils von einem η^6 -koordinierendem Benzol-Liganden sowie dem jeweiligen Diazadien-Liganden komplexiert. Analog zu den Anisol- (**61**, **62**) und *para*-Cymol-Komplexen (**63**, **64**) weist die Ebene Ru1-N1-C1-C2-N2 eine annähernd perfekte Planarität auf, was anhand der Torsionswinkel Ru1-N1-C1-C2 (0.0°, 1.0°) und Ru1-N2-C2-C1 (0.6°, 2.8°) deutlich wird. Der Bisswinkel N1-Ru1-N2 beträgt etwa 77.2° (**65**) und etwa 76.3° (**66**). Der Abstand des Schwerpunkts des Benzol-Liganden zum Rutheniumatom beträgt für beide Komplexe etwa 1.69 Å und ist damit geringfügig kürzer, als im Fall der Anisol-Analoga **63** und **64** (1.70–1.72 Å) oder des Bishydrazon-Komplexes mit *para*-Cymol-Ligand **64** (1.70 Å). Die Ru1-N1- und Ru1-N2-Bindungen sind mit etwa 1.96–1.99 Å in den beiden Komplexen **65** und **66** annähernd gleich lang. Auch hier werden wieder die Eigenschaften der DAD-Liganden als gute π -Akzeptoren deutlich, da die Bindungen kürzer sind als für rein dative Bindungen erwartet. Dies wirkt sich ebenfalls auf die Verteilung der Elektronendichte im DAD-Ligandrückgrat aus, da die Bindungslängen für Einfachbindungen im Fall der N1-C1- und N2-C2-Bindungen sprechen und jeweils eine Doppelbindung bei C1-C2. Wie bereits für andere Vertreter dieser Verbindungsklasse beschrieben, weist die *iso*-Propyl-Gruppe (**65**) mit ihren Methyl-Einheiten vom Aren weg, wohingegen die NMe₂-Gruppe (**66**) eine GAUCHE-Konformation einnimmt.

In der Literatur existieren keine mit den hier vorgestellten Verbindungen sinnvoll vergleichbaren Strukturdaten. So wurde beispielsweise in der CCDC-Datenbank kein Ruthenium(0)-Komplex mit einem η^6 -koordinierenden Benzol-Liganden in Kombination mit einem über zwei Stickstoffatome chelatisierenden Neutralliganden ausgemacht. Bei dieser Recherche wurde jedoch herausgefunden, dass die Strukturdaten für den Komplex [Ru(benzol)(ⁱPrDAD)] (**65**) bereits auf CCDC in einer *CSD Communication* veröffentlicht wurden, jedoch ohne eine dazugehörige wissenschaftliche Publikation.³⁶ Die kristallographischen Parameter stimmen dabei mit den eigens erhaltenen Daten gut überein.

[Ru(benzol)(ⁱPrDAD)] (**65**) und [Ru(benzol)(^NMe₂DAD)] (**66**) wurden mittels TGA/SDTA im Hinblick auf ihre thermischen Eigenschaften untersucht. Die erhaltenen Messkurven sind in Abbildung 1.71 gezeigt, die dazugehörigen Kenngrößen sind in Tabelle 1.23 gegenübergestellt.

³⁶ Als Autor ist A. L. RHEINGOLD vermerkt. Die Struktur wurde bereits 2015 in einer *Private Communication* in der CCDC-Datenbank mit der Nummer 1042864 veröffentlicht.

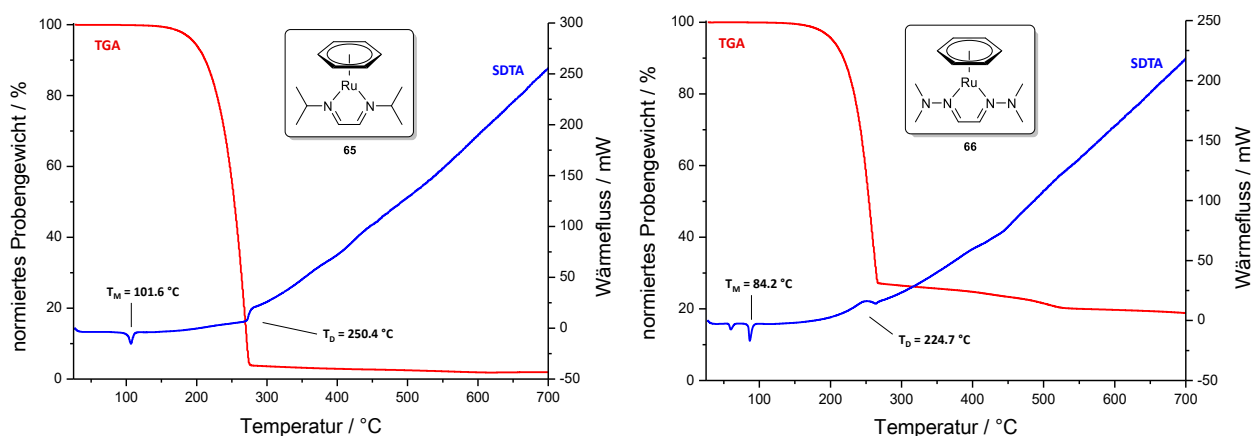


Abbildung 1.71: TGA- (rot) und SDTA-Kurve (blau) von $[\text{Ru}(\text{benzol})(i\text{PrDAD})]$ (**65**, links) und $[\text{Ru}(\text{benzol})(\text{NMe}_2\text{DAD})]$ (**66**, links) ($25\text{ °C} \rightarrow 700\text{ °C}$, 10 K/min , N_2 : 30 mL/min).

Tabelle 1.23: Kenngrößen aus TGA und SDTA für $[\text{Ru}(\text{benzol})(i\text{PrDAD})]$ (**65**, $\omega(\text{Ru}) = 31.6\%$) und $[\text{Ru}(\text{benzol})(\text{NMe}_2\text{DAD})]$ (**66**, $\omega(\text{Ru}) = 31.5\%$).

	$[\text{Ru}(\text{benzol})(i\text{PrDAD})]$ (65)	$[\text{Ru}(\text{benzol})(\text{NMe}_2\text{DAD})]$ (66)
3%-Abbau / °C	185.8	192.2
T_{MA} / °C	268.4	258.5
Gesamtmasseabbau / %	98.0	81.2
$T_{\text{M}}(\text{Onset})$ / °C	101.6	84.2
$T_{\text{D}}(\text{Onset})$ / °C	250.4	224.7
$25\text{ °C} \rightarrow 700\text{ °C}$, 10 K/min , N_2 : 30 mL/min .		

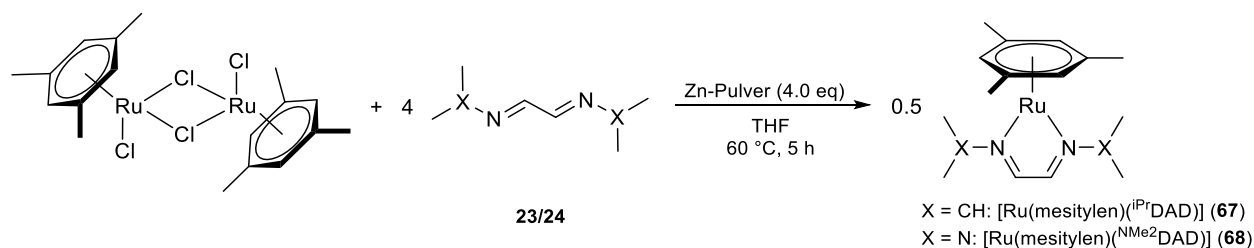
Der TGA-Kurvenverlauf von $[\text{Ru}(\text{benzol})(i\text{PrDAD})]$ (**65**) zeigt einen einstufigen Abbau, welchem über die erste Ableitung der Kurve lediglich ein zugrundeliegender Prozess zugeordnet werden konnte. Der Masseverlust erstreckt sich dabei über einen Temperaturbereich von etwa 150 °C und ähnelt folglich sehr gut jenen der analogen Komplexe mit Anisol- (**61**) bzw. *para*-Cymol-Ligand (**63**). Auch für $[\text{Ru}(\text{benzol})(\text{NMe}_2\text{DAD})]$ (**66**) kann im Grunde ein einstufiger Abbau beschrieben werden, wobei jedoch eine kleinere, nachgelagerte Stufe über die erste Ableitung der TGA-Kurve erkennbar ist. Dieser Befund steht in Analogie zu den bereits diskutierten Komplexen mit Anisol- (**62**) und *para*-Cymol-Liganden (**64**), welche ebenfalls eine hauptsächliche Abbaustufe mit dem größten Anteil am Gesamtmasseverlust aufweisen und dann bei höheren Temperaturen nochmal eine kleinere Stufe mit sehr viel geringerem Anteil am Gesamtmasseabbau zeigen. Der Beginn der Zersetzungen wurde über die SDTA-Kurven mit $T_{\text{D}}(\text{Onset}) = 250.5$ (**65**) und 224.7 °C (**66**) bestimmt, wobei die frühere Zersetzung von Komplex **66** auf die bereits erwähnte Sollbruchstelle im Diazadien-Ligandrückgrat zurückgeführt werden könnte. Die maximalen Abbaugeschwindigkeiten liegen mit Werten bei $T = 268.4$ (**65**) und 258.5 °C (**66**) hingegen in einem ähnlichen Bereich und weisen auf keine vorteiligen Eigenschaften einer der Verbindungen hin. Für $[\text{Ru}(\text{benzol})(i\text{PrDAD})]$ (**65**) konnte über die SDTA-Kurve ein Schmelzpunkt bei $T_{\text{M}} = 101.6\text{ °C}$ bestimmt werden. Dieser liegt trotz des durch den Benzol-Liganden bedingten, geringsten Molekulargewichts dieser Verbindung im Vergleich zu allen anderen Verbindungen dieses Kapitels relativ hoch. Für $[\text{Ru}(\text{benzol})(\text{NMe}_2\text{DAD})]$ (**66**) wurden zwei endotherme Signale bei $T = 56.8$ und 84.2 °C in der SDTA-Kurve unterhalb des 3%-Abbaus detektiert. Mittels optischer Schmelzpunktbestimmung konnte dabei das Signal bei $T = 84.2\text{ °C}$ deutlich einem Schmelzpunkt zugeordnet werden, wohingegen bei niedrigeren

Temperaturen keinerlei optische Veränderung der Probe eintrat. Es könnte sich bei diesem Prozess um einen Phasenübergang im Festkörper handeln. In Bezug auf die ermittelten Schmelzpunkte ergibt sich ein Temperaturfenster von etwa 149 °C (**65**) bzw. von etwa 141 °C (**66**) für eine Verdampfung. Unter Berücksichtigung des 3%-Abbaus kann eine zersetzungsfreie Verdampfung innerhalb eines Temperaturbereichs von etwa 65 °C (**65**) bzw. etwa 33 °C (**66**) angenommen werden. Diese Tatsache macht die beiden diskutierten Verbindungen zu einer attraktiven Alternative für etablierte Präkursoren in Prozessen der chemischen Gasphasenabscheidung.

Der sehr hohe Gesamtmasseverlust von 98.0% von Verbindung **65** weist auf die zersetzungsfreie Verdampfung der Probe hin. Der exotherme Peak in der SDTA, welcher dem Zersetzungsprozess zugeordnet werden kann, tritt erst nach einem sehr hohen Masseverlust auf und bekräftigt die Annahme einer vorangegangenen Verdampfung. Der Gesamtmasseverlust von Verbindung **66** ist mit etwa 81% nicht ganz so hoch, was auf eine früher eintretende Zersetzung hinweist. Die Untersuchungen des erhaltenen Rückstands nach der Zersetzung von Verbindung **66** mittels Röntgenpulverdiffraktometrie zeigte das Vorliegen einer mikrokristallinen Phase an elementarem Ruthenium. Die Signale waren dabei stark verbreitert und von geringer Intensität. Auf die Abbildung des Diffraktogramms wird an dieser Stelle verzichtet.

Beschreibung der Verbindungen [Ru(mesitylen)(ⁱPrDAD)] (**67**) und [Ru(mesitylen)(^{NMe2}DAD)] (**68**)

Die Darstellung der Verbindungen [Ru(mesitylen)(ⁱPrDAD)] (**67**) und [Ru(mesitylen)(^{NMe2}DAD)] (**68**) erfolgte nach der in Schema 1.46 gezeigten Reaktionsführung. In beiden Fällen wurde nach der Aufarbeitung ein roter, teils ölig Rückstand erhalten, aus welchem die beiden Zielverbindungen im dynamischen Feinvakuum bei einer Ölbadtemperatur von 120 °C herauskondensiert wurden. [Ru(mesitylen)(ⁱPrDAD)] (**67**) wurde auf diese Weise mit einer Ausbeute von 61% als rot-orangefarbenes, flüssiges Kondensat erhalten, welches nach Abkühlen auf Raumtemperatur als orangener Feststoff vorlag. [Ru(mesitylen)(^{NMe2}DAD)] (**68**) wurde ebenfalls nach Abkühlen des Kondensats als orangefarbener Feststoff mit einer Ausbeute von 31% erhalten. Die Charakterisierung der Verbindungen erfolgte mittels ¹H-NMR, ¹³C-NMR- und IR-Spektroskopie sowie mittels EI(+)-Massenspektrometrie, Elementaranalyse, Einkristallstrukturanalyse und TGA/SDTA.



Schema 1.46: Darstellung von [Ru(mesitylen)(ⁱPrDAD)] (**67**) [Ru(mesitylen)(^{NMe2}DAD)] (**68**).

Abbildung 1.72 zeigt die erhaltenen ¹H-NMR-Spektren der beiden Verbindungen **67** und **68**. Erwartungsgemäß wurden die Resonanzen für die beiden Protonen an den sp²-Kohlenstoffatomen der Diazadien-Ligandrückgrate

am weitesten tieffeldverschoben und in Form von Singulettts bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{H}} = 7.06$ (**67**) und 7.13 ppm (**68**) detektiert. Die jeweils drei Protonen, welche direkt am aromatischen Ringsystem des Mesitylen-Liganden gebunden sind erzeugen Resonanzen bei $\delta_{\text{H}} = 4.67$ (**67**) und 4.95 ppm (**68**), wobei das entsprechende Signal von Komplex **68** etwas tieffeldverschoben gegenüber jenem von Komplex **67** ist. Derselbe Effekt wurde auch für die analogen Komplexe mit Benzol-Liganden (**65**, **66**) im vorangegangenen Abschnitt diskutiert und beruht auf dem geringeren σ -Donor- und stärkeren π -Akzeptorcharakter des NMe_2DAD - gegenüber dem iPrDAD -Liganden. Wegen der C_s -Symmetrie wurden die beiden *iso*-Propyl-Einheiten (**67**) und die NMe_2 -Einheiten (**68**) als gemeinsames Signal detektiert.

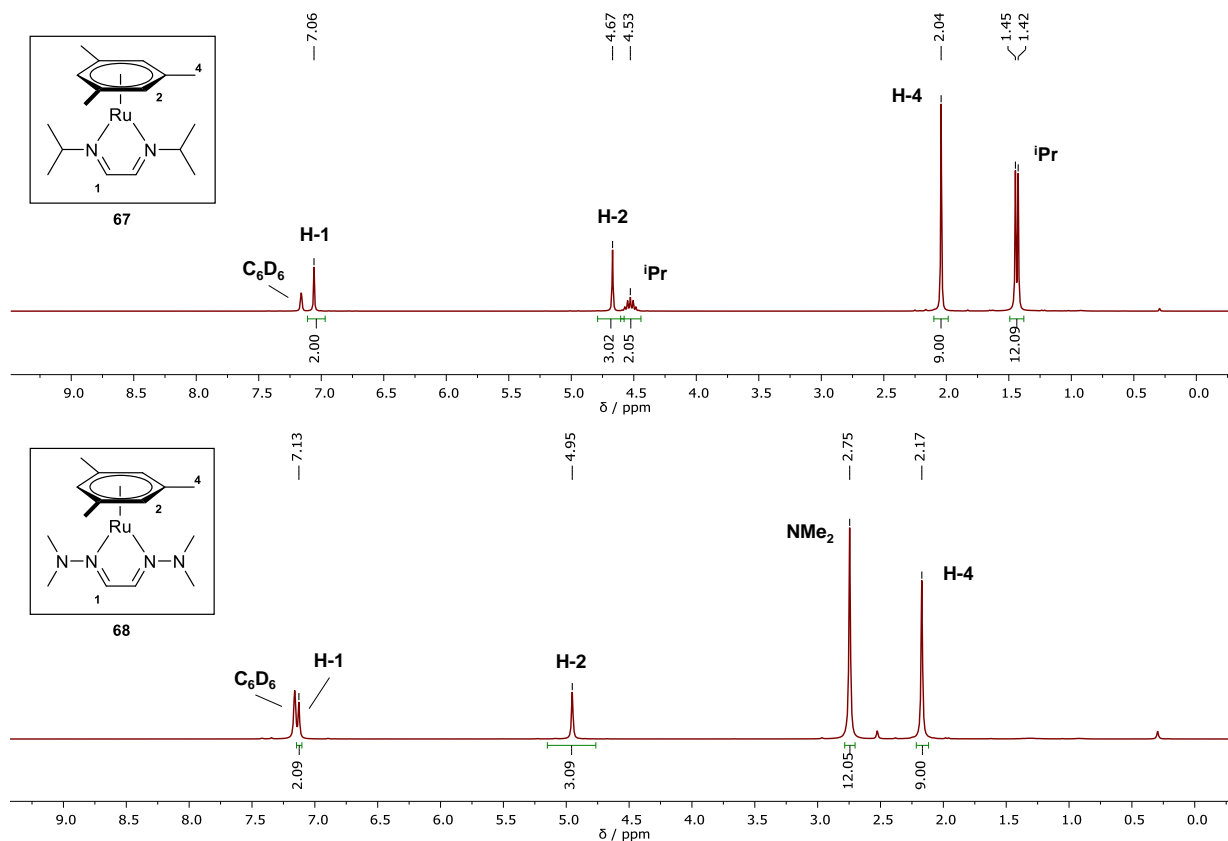


Abbildung 1.72: ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Ru}(\text{mesitylen})(\text{iPrDAD})]$ (**67**, oben) und $[\text{Ru}(\text{mesitylen})(\text{NMe}_2\text{DAD})]$ (**68**, unten) (CDCl_3 , 300.2 MHz, 300 K).

Analog zu den bereits diskutierten Ergebnissen der massenspektrometrischen Untersuchungen entspricht auch der für den Komplex $[\text{Ru}(\text{mesitylen})(\text{iPrDAD})]$ (**67**) detektierte Molekülionenpeak gleichzeitig dem Basispeak im Spektrum. Der Molekülionenpeak wurde hochaufgelöst bei $m/z = 362.1313$ (ber.: $m/z = 362.1296$) erhalten. Neben diesem Signal konnten weitere Signale, wie beispielsweise jenes für $[\text{mesitylen}]^+$ ($m/z = 120$), $[\text{iPrDAD}]^+$ ($m/z = 140$) oder $[\text{Ru}(\text{mesitylen})]^+$ ($m/z = 221$), zugeordnet werden. Dies lässt auf einen definierten Zerfall von Verbindung **67** unter den gegebenen Messbedingungen schließen. Auch für den Komplex $[\text{Ru}(\text{mesitylen})(\text{NMe}_2\text{DAD})]$ (**68**) konnte eine hochaufgelöste Masse bei $m/z = 364.1204$ (ber.: $m/z = 364.1201$) mit geringer Intensität detektiert werden. Der Basispeak im Spektrum lag bei etwa $m/z = 262$ und konnte keinem Fragment zugeordnet werden.

Sowohl von $[\text{Ru}(\text{mesitylen})(^i\text{PrDAD})]$ (**67**) als auch von $[\text{Ru}(\text{mesitylen})(^{\text{NMe}_2}\text{DAD})]$ (**68**) konnten für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle durch Abkühlen einer Schmelze der Verbindungen auf Raumtemperatur erhalten werden. Verbindung **67** und **68** kristallisierten dabei isostrukturell im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die erhaltenen Molekülstrukturen sind in Abbildung 1.73 gezeigt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind Tabelle 1.24 aufgeführt.

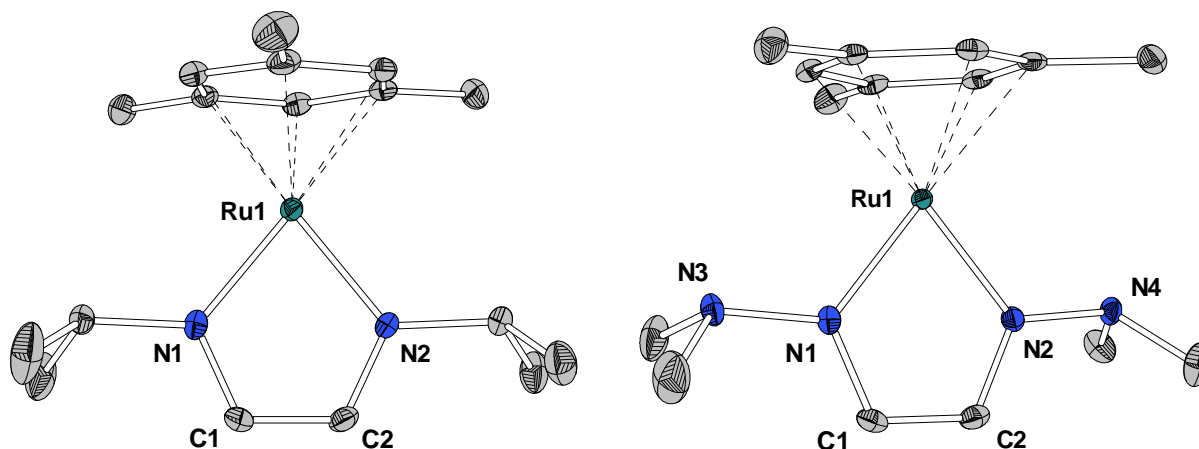


Abbildung 1.73: Molekülstrukturen von $[\text{Ru}(\text{mesitylen})(^i\text{PrDAD})]$ (**67**, links) und $[\text{Ru}(\text{mesitylen})(^{\text{NMe}_2}\text{DAD})]$ (**68**, rechts) im Festkörper. Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Tabelle 1.24: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für die Verbindungen $[\text{Ru}(\text{mesitylen})(^i\text{PrDAD})]$ (**67**) und $[\text{Ru}(\text{mesitylen})(^{\text{NMe}_2}\text{DAD})]$ (**68**).

	Verbindung 67 / Å	Verbindung 68 / Å		Verbindung 67 / °	Verbindung 68 / °
Ru1-N1	1.9902(19)	1.9627(13)	N1-Ru1-N2	78.15(8)	77.51(6)
Ru1-N2	1.9910(19)	1.9674(15)	Ru1-N1-C1	116.13(15)	117.74(11)
Ru1-E*	1.702	1.685	N1-C1-C2	114.6(2)	113.44(15)
N1-N3	-	1.443(2)	N2-C2-C1	115.1(2)	114.14(15)
N2-N4	-	1.447(2)	Ru1-N1-C1-C2	0.9(3)	0.70(19)
N1-C1	1.359(3)	1.359(2)	Ru1-N2-C2-C1	1.6(3)	1.18(19)
N2-C2	1.356(3)	1.360(2)			
C1-C2	1.369(4)	1.364(3)			

E*: 6-Punkte-Ebene des Arens (Schwerpunkt des Arens als Referenzpunkt).

Die Rutheniumatome werden in beiden Komplexen jeweils von einem η^6 -koordinierendem Mesitylen-Liganden sowie dem jeweiligen Diazadien-Liganden komplexiert. Grundsätzlich zeigen beide Komplexe dieselben strukturellen Charakteristika wie die analogen Komplexe mit Anisol- (**61**, **62**), *para*-Cymol- (**63**, **64**) und Benzol-Liganden (**65**, **66**), welche in den vorangegangenen Abschnitten diskutiert wurden. Ein offensichtlicher Unterschied besteht in der Anordnung der NMe_2 -Gruppen im Bishydrazon-Komplex **68**, welche nicht die erwartete GAUCHE-Konformation in Bezug auf die N-N-Bindung einnehmen. Dies ist durch den Mesitylen-Liganden bedingt, dessen Methylgruppen den NMe_2 -Gruppen im Falle einer GAUCHE-Konformation nicht genügend ausweichen können. Ein weiterer Unterschied zu vorangegangenen Strukturdiskussionen ist der deutlichere Unterschied im Abstand des Aren-Liganden zum Zentralatom im Falle unterschiedlicher DAD-

Liganden. Im Bishydrazon-Komplex **68** liegt ein entsprechend kürzerer Abstand vor als in Komplex **67**. Eine Erklärung liefert ebenfalls der Mesitylen-Ligand, welcher durch die elektronenschiebenden Methyl-Gruppen mehr Elektronendichte zum Zentralatom doniert. Diese scheint vom ^{NMe2}DAD-Ligand über Rückbindungseffekte besser aufgenommen zu werden als vom ^{iPr}DAD-Ligand.

In der Literatur sowie in der CCDC-Datenbank finden sich keine Einträge für Rutheniumkomplexe mit einem Mesitylen- und einem Diazadien-Liganden. Folglich können keine strukturellen Vergleiche erfolgen.

Sowohl [Ru(mesitylen)(^{iPr}DAD)] (**67**) als auch [Ru(mesitylen)(^{NMe2}DAD)] (**68**) wurden mittels TGA/SDTA im Hinblick auf ihre thermischen Eigenschaften untersucht. Die erhaltenen Messkurven sind in Abbildung 1.74 gezeigt, die dazugehörigen Kenngrößen sind in Tabelle 1.25 gegenübergestellt.

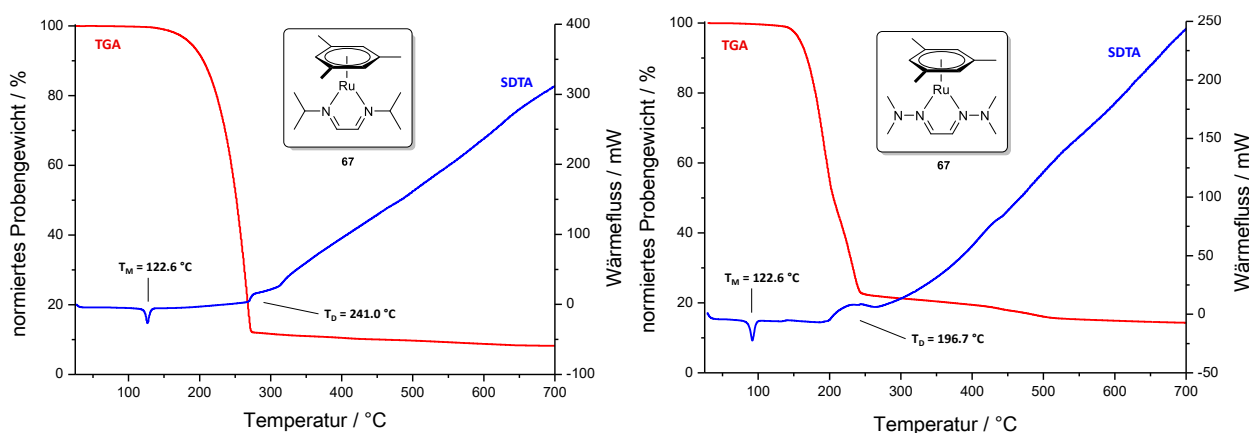


Abbildung 1.74: TGA- (rot) und SDTA-Kurve (blau) von [Ru(mesitylen)(^{iPr}DAD)] (**67**, links) und [Ru(mesitylen)(^{NMe2}DAD)] (**68**, links) (25 °C → 700 °C, 10 K/min, N₂: 30 mL/min).

Tabelle 1.25: Kenngrößen aus TGA und SDTA für [Ru(mesitylen)(^{iPr}DAD)] (**67**, ω(Ru) = 28.0%) und [Ru(mesitylen)(^{NMe2}DAD)] (**68**, ω(Ru) = 27.8%).

	[Ru(mesitylen)(^{iPr} DAD)] (67)	[Ru(mesitylen)(^{NMe2} DAD)] (68)
3%-Abbau / °C	175.1	152.5
T _{MA} (1. Prozess) / °C	266.5	190.1
T _{MA} (2. Prozess) / °C	-	234.6
Gesamtmasseabbau / %	91.9	85.4
T _M (Onset) / °C	122.6	86.7
T _D (Onset) / °C	241.0	196.7

25 °C → 700 °C, 10 K/min, N₂: 30 mL/min.

Die TGA-Kurve von [Ru(mesitylen)(^{iPr}DAD)] (**67**) entspricht einem einstufigen Abbau, für welchen über die erste Ableitung lediglich ein zugrundeliegender Zersetzungsprozess bestimmbar war. Dem gegenüber steht der ebenfalls einstufige Abbau von [Ru(mesitylen)(^{NMe2}DAD)] (**68**), welchem über die erste Ableitung der Kurve jedoch zwei Zersetzungsprozesse zugeordnet werden konnten. Über die SDTA-Kurven konnte der jeweilige Beginn der Zersetzung mit T_D(Onset) = 241.0 (**67**) und 196.7 °C (**68**) bestimmt werden. Dieser deutliche Unterschied könnte dabei in der höheren intrinsischen Instabilität von Komplex **68** liegen. Beide Verbindungen

kristallisierten isostrukturell und haben nahezu das gleiche Molekulargewicht. Die intrinsische Instabilität von Verbindung **68**, welche sich scheinbar auch in einem früheren Übergang der Verbindung in flüssige Phase widerspiegelt, lässt sich folglich auf den leichten Zerfall der Stickstoff-Stickstoff-Einfachbindung zurückführen. Für beide Verbindungen lassen sich Temperaturfenster von etwa 118 (**67**) und 110 °C (**68**) zwischen Schmelz- und Zersetzungspunkt definieren, in welchem eine Verdampfung der jeweiligen Verbindung möglich ist. Eine zersetzungsfreie Verdampfung sollte dabei unter Berücksichtigung des entsprechenden 3%-Abbaus in Temperaturbereichen von etwa 66 (**67**) und 44 °C (**68**) realisierbar sein.

[Ru(meistylen)(ⁱPrDAD)] (**67**) zeigte einen Gesamtmasseabbau von fast 92%, was auf eine Verdampfung der Probe vor ihrer Zersetzung hinweist. Für die Zersetzung wurde in der SDTA-Kurve ein exothermes Signal erst nach einem deutlichen Masseverlust detektiert, was die Annahme einer fast vollständigen Verdampfung bekräftigt. Im Zersetzungsrückstand von Verbindung **67** konnten mittels Röntgenpulverdiffraktometrie keine mikrokristallinen Phasen bestimmt werden. Der Gesamtmasseabbau von [Ru(meistylen)(^{NMe2}DAD)] (**68**) weist mit etwa 85% auf die bereits diskutierte, früher einsetzende Zersetzung hin. Dennoch ist der Gesamtmasseabbau mehr als für nur elementares Ruthenium erwartet. Verbindung **68** unterliegt ebenfalls einer Verdampfung vor der Zersetzung. Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie konnte im Rückstand von **68** eine mikrokristalline Phase an elementarem Ruthenium nachgewiesen werden. Die Signale im Diffraktogramm waren dabei stark verbreitert und von geringer Intensität.

Vergleich aller in diesem Kapitel diskutierten Ruthenium(0)-Aren-DAD-Komplexe

Im Rahmen der vorangegangenen Unterkapitel wurden die Zielverbindungen des Typs [Ru(aren)(^RDAD)] immer paarweise derart diskutiert, dass bei einem selben Aren-Ligand sowohl der entsprechende ⁱPrDAD- als auch der ^{NMe2}DAD-Ligand betrachtet wurde. Dabei wurden die verschiedenen Einflüsse der beiden unterschiedlich substituierten DAD-Liganden vor allem im Hinblick auf die thermischen Eigenschaften der Zielverbindungen herausgearbeitet. Im Folgenden soll der Vollständigkeit halber eine Betrachtung der Zielverbindung bei gleichbleibenden DAD-Liganden in Kombination mit den verschiedenen Aren-Liganden erfolgen. Der Fokus liegt auf der Betrachtung der thermischen Eigenschaften dieser Verbindungen in Abhängigkeit des jeweiligen Aren-Liganden.

Abbildung 1.75 zeigt die TGA-Kurven aller Komplexe dieses Kapitels mit ⁱPrDAD-Liganden (**61**, **63**, **65**, **67**) im direkten Vergleich, sowie zur Veranschaulichung der Schmelzpunkte der Verbindungen alle Ausschnitte der jeweils dazugehörigen SDTA-Kurven im Bereich bis 200 °C. Der direkte Vergleich der TGA-Kurven dieser Verbindungen offenbart sehr deutlich, dass alle vier Komplexe unabhängig vom jeweiligen Aren-Liganden einen nahezu gleichartigen Kurvenverlauf besitzen. Der Abbau findet dabei immer einstufig in einem Temperaturbereich von etwa 150–300 °C statt. Der jeweilige Gesamtmasseabbau liegt stets über 90% und verdeutlicht simultan stattfindende Verdampfungsprozesse neben den Zersetzungsprozessen. Die Temperatur, bei welcher die Komplexe in die flüssige Phase übergehen steigt in der Reihe [Ru(*p*-cymol)(ⁱPrDAD)] (**63**, 38.0 °C) → [Ru(ansiol)(ⁱPrDAD)] (**61**, 91.6 °C) → [Ru(benzol)(ⁱPrDAD)] (**65**, 101.6 °C) → [Ru(mesitylen)(ⁱPrDAD)] (**67**, 122.6 °C).

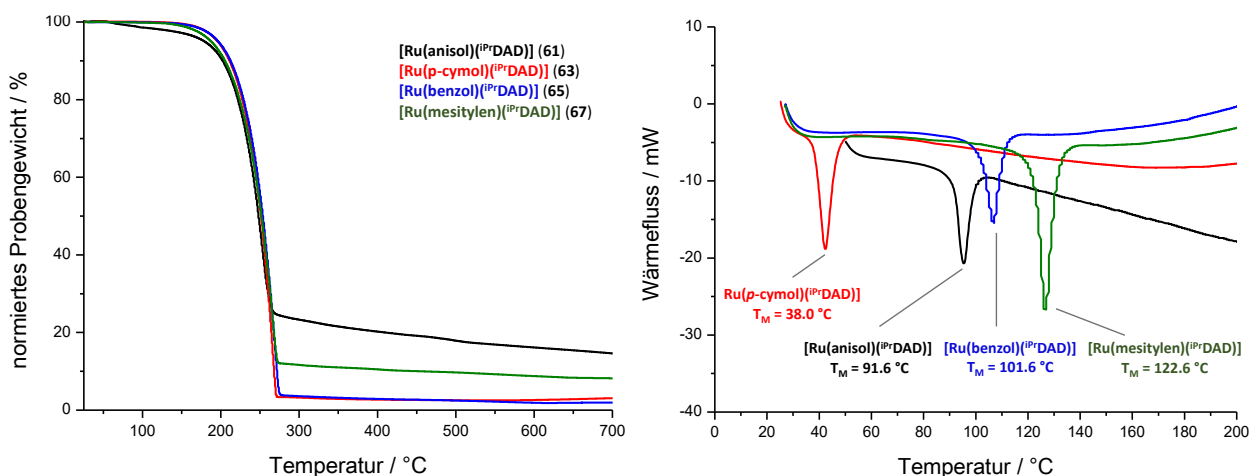


Abbildung 1.75: Vergleiche der thermischen Eigenschaften aller in diesem Kapitel diskutierten Komplexe mit $iPrDAD$ -Liganden (61, 63, 65, 67). Links: TGA-Kurven (25 °C → 700 °C, 10 K/min, N₂: 30 mL/min), rechts: STDA-Kurven bis 200 °C (10 K/min, N₂: 30 mL/min).

Abbildung 1.76 zeigt die TGA-Kurven aller Komplexe dieses Kapitels mit NMe_2DAD -Liganden (62, 64, 66, 68) im direkten Vergleich sowie zur Veranschaulichung der Schmelzpunkte der Verbindungen alle Ausschnitte der jeweils dazugehörigen SDTA-Kurven im Bereich bis 200 °C.

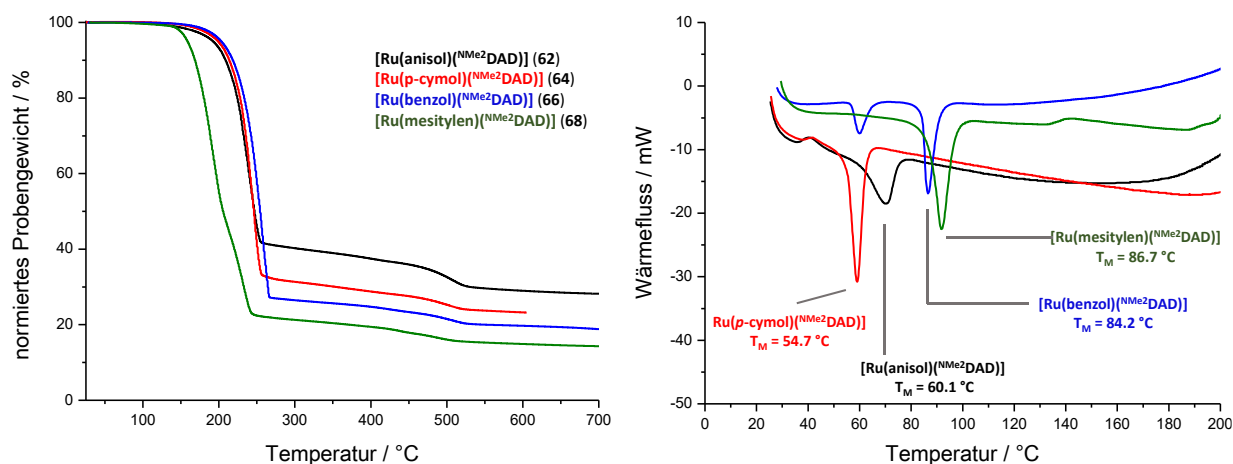


Abbildung 1.76: Vergleiche der thermischen Eigenschaften aller in diesem Kapitel diskutierten Komplexe mit NMe_2DAD -Liganden (62, 64, 66, 68). Links: TGA-Kurven (25 °C → 700 °C, 10 K/min, N₂: 30 mL/min), rechts: STDA-Kurven bis 200 °C (10 K/min, N₂: 30 mL/min).

Entgegen den TGA-Kurven der $iPrDAD$ -Komplexe zeigen die Bishydrazonkomplexe deutlich größere Abweichungen in Bezug auf deren thermische Zersetzung. So unterliegt beispielsweise der Komplex [Ru(mesitylen)](NMe_2DAD) (68) einer früheren Zersetzung als die drei anderen Verbindungen. Deutlich wird auch, dass Komplexe auf Basis dieses Ligandsystems einem prinzipiell anderem Zerfallsweg zu unterliegen scheinen, da neben dem deutlichen Abbau mit dem höchsten Masseverlust in allen Fällen ein nachgelagerter Zersetzungsprozess stattfindet. Während es sich bei ersterem um eine Verdampfung handelt, scheint die bevorzugte Spaltung der Stickstoff-Stickstoff-Bindung für eine frühere Zersetzung zu sorgen, welche dann dem

zweiten beschriebenen Prozess entspricht. Die Schmelzpunkte nehmen in der Reihe [Ru(*p*-cymol)(^{NMe2}DAD)] (**64**, 54.7 °C) → [Ru(ansiol)(^{NMe2}DAD)] (**62**, 60.1 °C) → [Ru(benzol)(^{NMe2}DAD)] (**66**, 84.2 °C) → [Ru(mesitylen)(^{NMe2}DAD)] (**68**, 86.7 °C) zu. Eine gleiche Reihenfolge wurde auch für die ^{iPr}DAD-Komplexe beschrieben. Dies ist insofern interessant, als dass der DAD-Ligand scheinbar keinen Einfluss auf diesen Phasenübergang hat, sondern dieser lediglich von der Symmetrie im kristallinen Zustand abhängig zu sein scheint. Wie bereits in der Diskussion der Schmelzpunkte der ^{iPr}DAD-Komplexe vorhergesagt, so kristallisierte [Ru(*p*-cymol)(^{NMe2}DAD)] (**64**) im Festkörper im triklinen Kristallsystem und damit in einem System niedrigerer Symmetrie als die drei anderen Komplexe **62**, **66** und **68**, welche allesamt im monoklinen Kristallsystem kristallisierten. In Kombination mit dem sperrigen und asymmetrischen Aren-Ligand führt dies letztlich zu einem verhältnismäßig niedrigen Schmelzpunkt von Verbindung **64**. Die symmetrischen Benzol- und Mesitylen-Analoga unterscheiden sich in ihren Schmelzpunkten nur um wenige Grad Celsius. Der geringe Unterschied kann auf das höhere Molekulargewicht von **68** zurückgeführt werden.

1.3.4 Beschreibung flüchtiger Übergangsmetallkomplexe mit *N*-Amino-Guanidinat-Liganden

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit war es möglich, einen Einblick in die Chemie und Eigenschaften weiterer flüchtiger Übergangsmetallkomplexe auf Basis von *N*-Amino-Guanidinat-Liganden zu erhalten. Der Ligand der Wahl war *N,N'*-Bisdimethylamino-*N''*-Dimethylguanidin (Hbdmg, **8**), welcher bereits in der Chemie der flüchtigen Cobalt- und Ruthenium-Verbindungen vielversprechende Ergebnisse zeigte. Dieser wurde für das folgende Kapitel mit verschiedenen Übergangsmetall-Präkursoren umgesetzt, um entsprechende Mangan-, Eisen-, Nickel-, Palladium-, Kupfer- und Zink-Komplexe zu erhalten. Für Nickel und Zink wurden darüber hinaus auch Komplexe auf Basis von *N*-Dimethylamino-*N',N''*-trimethylguanidin (Hdatg, **9**) synthetisiert. Beide Liganden weisen aufgrund ihres Guanidin-Grundgerüsts eine gute Vergleichbarkeit miteinander auf. Die Reihenfolge der vorgestellten Verbindungen wurde in diesem Kapitel gemäß der Ordnungszahl der Metallatome gewählt. Zu Beginn der jeweiligen Beschreibung einer Verbindung erfolgt ein kurzer Überblick über bereits literaturbekannte, flüchtige Präkursoren mit dem jeweiligen Metallatom und die entsprechende Anwendung.

1.3.4.1 Beschreibung der Verbindung [Mn(bdmg)₂] (**69**)

Manganbasierte Filme auf Oberflächen, welche durch ALD- oder CVD-Prozesse bereitgestellt werden können, sind aufgrund interessanter physikalischer und chemischer Eigenschaften³⁷ u. a. für Anwendungen in der Mikroelektronik, für Batterien oder für Sensoren von Relevanz.^[143–146] In der Vergangenheit wurden bereits diverse metallorganische Präkursoren auf ihre Anwendbarkeit in entsprechenden Prozessen untersucht. Zu den bekannten Systemen zählen z. B. [MnMe(CO)₅] (**A**)^[147,148], [Mn(EtCp)₂] (**C**)^[149], [Mn(Cp)(CO)₃] (**C**)^[145], [Mn(acac)₃] (**D**)^[150] oder Mangan(II)-bis-*N,N'*-di-*iso*-propylpentylamidinat (**E**)^[143,151] (Abbildung 1.77). Dabei galt Verbindung **C**³⁸ lange Zeit auch als wichtiges Additiv in Kraftstoffmotoren^[152,153], wohingegen die Verbindung **E**³⁹ als MOCVD-Präkursor kommerziell erhältlich ist.

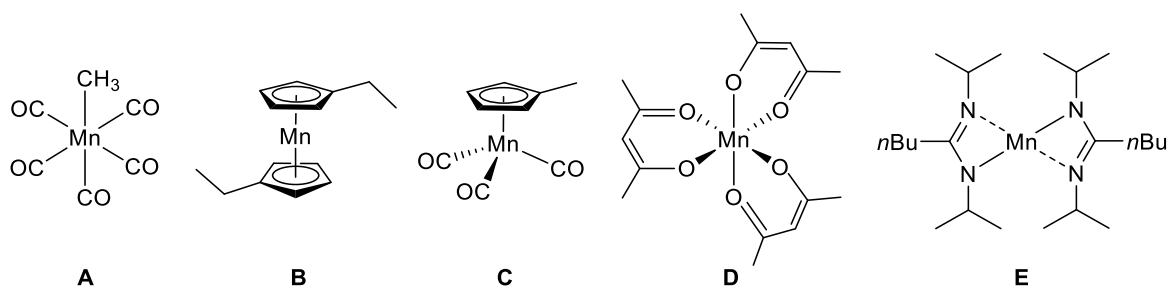


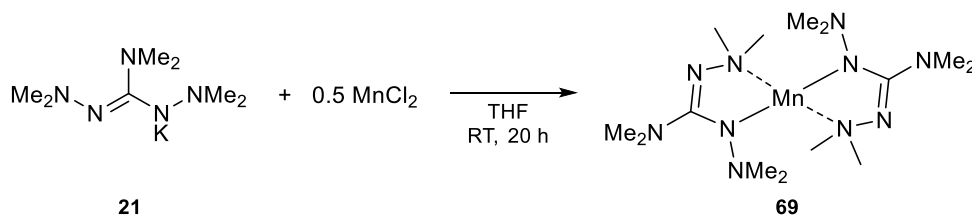
Abbildung 1.77: Bekannte manganbasierte Präkursoren für die Anwendung in ALD- und/oder CVD-Prozessen. **A:** [MnMe(CO)₅], **B:** [Mn(EtCp)₂], **C:** [Mn(Cp)(CO)₃], **D:** [Mn(acac)₃], **E:** Mangan(II)-bis-*N,N'*-di-*iso*-propylpentylamidinat.

³⁷ Vor allem wegen der maximalen Anzahl an ungepaarten Elektronen (*d^{5-high-spin}*), welches ein Übergangsmetall überhaupt aufweisen kann, ist elementares Mangan für Spintronik-Anwendungen von Interesse.^[350]

³⁸ Systematischer Name: Methylcyclopentadienyl-Mangantricarbonyl (MMT oder auch MCMT), Handelsnamen HiTEC®.

³⁹ Diese Verbindung wird von der Fa. STREAM CHEMICALS Inc. vertrieben.

Die Synthese von $[\text{Mn}(\text{bdmg})_2]$ (**69**) erfolgte gemäß Schema 1.47 über die Umsetzung von $\text{K}(\text{bdmg})$ (**21**) mit einem halben Äquivalent MnCl_2 in THF. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur für 20 Stunden durchgeführt und lieferte einen extrem luftempfindlichen⁴⁰, farblosen Feststoff mit einer Ausbeute von 78%. Dabei schieden sich durch Entfernen des Lösungsmittels vom erhaltenen Filtrat nach der Aufarbeitung farblose Kristalle an der Kolbenwand ab, welche nach Trocknung bei 50 °C nicht weiter aufgereinigt wurden. Die Verbindung konnte mittels ^1H -NMR- und IR-Spektroskopie, EI(+)-Massenspektrometrie, Elementaranalyse, Einkristallstrukturanalyse sowie TGA/SDTA charakterisiert werden.



Schema 1.47: Darstellung von $[\text{Mn}(\text{bdmg})_2]$ (**69**).

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte zwei stark verbreiterte Signale bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{H}} = 16.68 \text{ ppm}$ und -22.75 ppm , welche über ihr Verhältnis von 2:1 den exo- und endozyklischen NMe_2 -Gruppen zugeordnet werden können. Auch bei schnellstmöglicher Durchführung des NMR-Experiments war eine Zersetzung der Probe zu beobachten. Diese zeigte sich sowohl optisch über das Ausfallen eines tief violetten bis schwarzen Feststoffs, als auch im erhaltenen NMR-Spektrum anhand der Detektion von drei Signalen, welche dem protonierten Liganden entsprechen.

Aus einer gesättigten toluolischen Lösung des Komplexes konnten nach Lagerung bei -26 °C geeignete Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse erhalten werden. Die Verbindung kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$ mit einem halben Komplexmolekül in der asymmetrischen Einheit. Die zweite Hälfte wird über eine Gleitspiegelung entlang der c -Achse erzeugt. Abbildung 1.78 zeigt die erhaltene Kristallstruktur, sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Ebenfalls gezeigt ist eine andere Perspektive der Molekülstruktur, welche die Koordinationssphäre um das Zentralatom verdeutlicht. Die Bindung $\text{Mn1-N3}(\text{N3}')$ mit etwa 2.19 Å ist deutlich länger als jene für $\text{Mn1-N4}(\text{N4}')$ mit etwa 2.04 Å und besitzt daher erwartungsgemäß einen dativen Charakter, wohingegen der kürzeren Bindung ein kovalenter Charakter zugesprochen werden kann. Die kürzere Bindungslänge zwischen C1 und N2 spricht verglichen mit jener längeren zwischen C1 und N4 nicht für eine Delokalisierung der Doppelbindung innerhalb des Ligandrückgrats. Das wohl auffälligste Motiv dieser Struktur ist die Koordinationssphäre um das Manganatom, welche für die Atome Mn1 , N4 , $\text{N3}'$ und $\text{N4}'$ als verzerrt wippenartig bzw. bisphenoidal beschrieben werden kann. Das N3 -Atom steht beinahe senkrecht zu einer fast T-förmigen Ebene und zeigt folglich zu deren Mitte, welche durch das Mn1 -Atom gegeben ist. Der Winkel für $\text{N4-M1-N4}'$ verdeutlicht mit rund 165° , dass diese drei Atome nahezu auf einer Achse liegen. Durch die Symmetrie der Raumgruppe bedingt sind die Winkel zwischen $\text{N3-Mn1-N4}'$ und $\text{N4-Mn1-N3}'$ mit rund 111° gleich groß und kommen einem idealen Tetraederwinkel sehr

⁴⁰ Die Präparation sämtlicher Analytik und die Lagerung der Verbindung über mehrere Tage waren nur in der Glovebox möglich.

nahe. Ein schwaches Ligandenfeld von Mangan(II) in Kombination mit schwachen kovalenten und dativen Metall-Stickstoffbindungen macht eine d^5 -*high-spin*-Konfiguration mit fünf ungepaarten Elektronen für diese Verbindung plausibel. Dafür sprechen auch die stark verbreiterten Signale im ^1H -NMR-Spektrum. Aus der Kristallfeldtheorie ist bekannt, dass im Fall von halb besetzten d -Orbitalen keine Kristallfeldstabilisierungsenergie existiert und folglich kein bevorzugtes Koordinationspolyeder ausgebildet wird. Aus diesem Grund sind für Mangan(II)-Komplexe eine Vielzahl verschiedenster Koordinationsmodi des Zentralatoms bekannt.^[154–156] In der Literatur oder in entsprechenden Datenbanken wurden keine ähnlichen Molekülstrukturen gefunden, sodass ein Vergleich der eigens erhaltenen Strukturdaten nicht erfolgen kann. In den Arbeiten von SCHORN wurde auf die Existenz des analogen Amidinat-Komplexes $[\text{Mn}(\text{bdma})_2]$ zwar verwiesen, ein Nachweis gelang jedoch nicht.^[80]

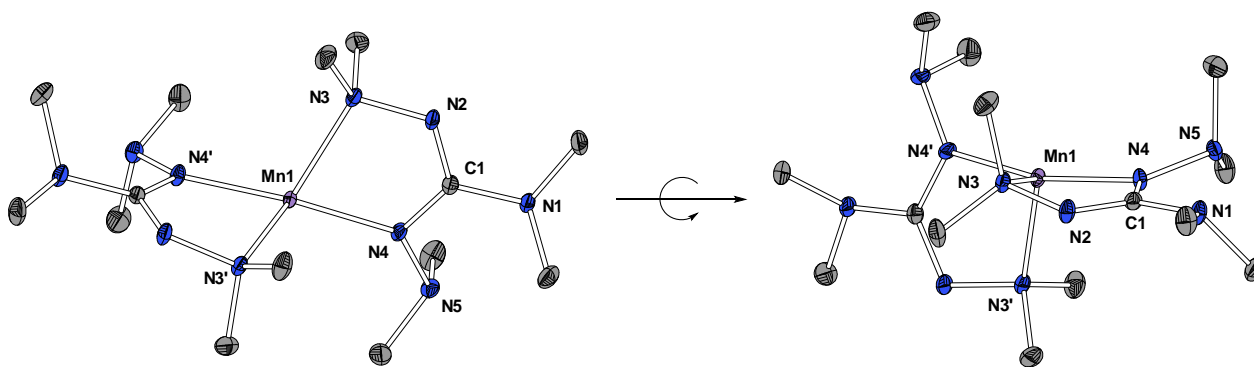


Abbildung 1.78: Molekülstruktur von $[\text{Mn}(\text{bdmg})_2]$ (**69**) mit Hervorhebung der verzerrt wippenartigen Koordination des Zentralatoms durch Drehung des Moleküls. Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / °: Mn1-N3: 2.1885(9), Mn1-N4: 2.0389(9), C1-N1: 1.4012(13), C1-N2: 1.3173(14), C1-N4: 1.3613(13), N2-N3: 1.4705(13), N4-N5: 1.4460(13), N3-Mn1-N3': 116.66(5), N3-Mn1-N4: 77.18(3), N3-Mn1-N4': 110.92(3), N4-Mn1-N3': 110.92(3), N4-Mn1-N4': 165.20(5), N2-C1-N4: 123.88(9), C1-N2-N3: 111.64(8).

Der Komplex $[\text{Mn}(\text{bdmg})_2]$ (**69**) wurde im Hinblick auf seine thermischen Eigenschaften mittels TGA/SDTA untersucht. Die erhaltenen Messkurven sind in Abbildung 1.79 gezeigt, die dazugehörigen Kenngrößen sind in Tabelle 1.26 zusammengefasst. Der Verlauf der TGA-Kurve entspricht einem einstufigen Abbau mit einem Wert für den 3%-Abbau bei $T = 106.2\text{ °C}$ und einer maximalen Abbaugeschwindigkeit bei $T_{\text{MA}} = 178.1\text{ °C}$. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei $T_{\text{M}}(\text{Onset}) = 102.4\text{ °C}$ und wurde optisch bestätigt. Die Zersetzung tritt bei einer Temperatur von $T_{\text{D}}(\text{Onset}) = 149.4\text{ °C}$ ein. Im bereits genannten Versuch von SCHORN die Verbindung $[\text{Mn}(\text{bdma})_2]$ zu isolieren wurde beschrieben, dass eine Isolierung mittels Sublimation bei vermindertem Druck und 150 °C aufgrund der Zersetzung der Verbindung misslang.^[80] Dies stünde im Einklang mit der niedrigen Zersetzungstemperatur, welche für die strukturverwandte Verbindung $[\text{Mn}(\text{bdmg})_2]$ (**69**) bestimmt wurde. Der Gesamtmasseabbau von rund 78% ist zu wenig, als dass es sich bei dem Rückstand nur um elementares Mangan handeln könnte, was auf eine unselektive Zersetzung oder aber auch auf das Vorliegen binärer Verbindungen hindeutet. Die Untersuchungen des erhaltenen Zersetzungsrückstands mittels Röntgenpulverdiffraktometrie lieferten keinen Hinweis auf das Vorliegen mikrokristalliner Phasen.

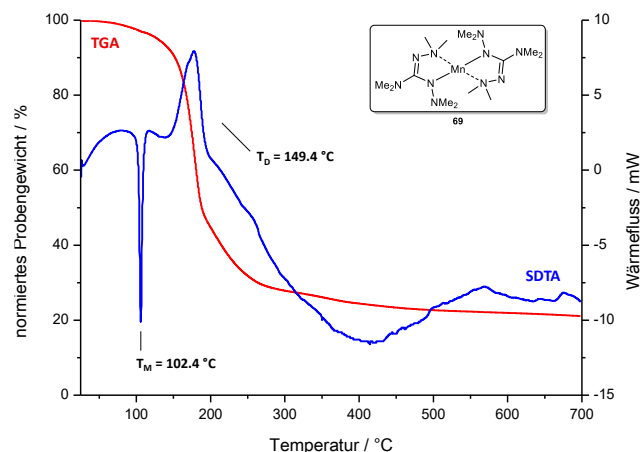


Abbildung 1.79: TGA- (rot) und SDTA-Kurve (blau) von $[\text{Mn}(\text{bdmg})_2]$ (**69**) ($25\text{ °C} \rightarrow 700\text{ °C}$, 10 K/min , N_2 : 30 mL/min).

Tabelle 1.26: Kenngrößen aus TGA und SDTA für $[\text{Mn}(\text{bdmg})_2]$ (**69**, $\omega(\text{Mn}) = 13.8\%$).

3%-Abbau / °C	106.2
T_{MA} / °C	178.1
Gesamtmasseabbau / %	78.2
$T_{\text{M}}(\text{Onset})$ / °C	102.4
$T_{\text{D}}(\text{Onset})$ / °C	149.4

25 °C \rightarrow 700 °C, 10 K/min, N_2 : 30 mL/min.

Literaturbekannte, vergleichbare Ligandensysteme, welche in ALD- oder CVD-Prozessen bereits untersucht wurden, sind vor allem durch die Verbindungen auf Basis von Amidinat-Liganden (**E**, Abbildung 1.77) gegeben. Dabei wurden einige Experimente mit dem Komplex Mangan(II)-bis-*N,N'*-di-*iso*-propylpentylamidinat (**E**) durchgeführt.^[151,157,158] Diese Verbindung weist mit 421.58 g/mol ein höheres Molekulargewicht auf als $[\text{Mn}(\text{bdmg})_2]$ (**69**) mit 399.45 g/mol . Zu entsprechenden TGA-Kurven dieser Verbindung gibt es jedoch keine Literaturdaten. Dennoch können aus den zitierten Publikationen Rückschlüsse zur Vergleichbarkeit von **E** mit dem thermischen Verhalten von $[\text{Mn}(\text{bdmg})_2]$ (**69**) gezogen werden. So wird beschrieben, dass Verbindung **E** einen Schmelzpunkt von $T_{\text{M}} = 60\text{ °C}$ bei Normaldruck besitzt, welcher deutlich niedriger liegt als jener von $[\text{Mn}(\text{bdmg})_2]$ (**69**) mit rund 102 °C .^[158] Ein Grund dafür könnte die lange Alkylkette am quartären Kohlenstoffatom im Ligandrückgrat sein, welche eine Instabilität infolge geringerer intermolekularer Wechselwirkungen im Molekülverbund bewirkt. Ein Mangan(II)-Komplex, welcher dem Typ **E** entspricht, jedoch *N-tert*-Butyl- anstelle von *N-iso*-Propyl-Einheiten und eine Methyl-Gruppe am quartären Kohlenstoffatom anstelle einer *n*-Butyl-Kette trägt, ist literaturbekannt.^[159] Trotz des niedrigeren Molekulargewicht von 337.41 g/mol entspricht der Schmelzpunkt dieser Verbindung mit $T_{\text{M}} = 100\text{ °C}$ nahezu jenem von **69**. Der Vergleich dieser drei literaturbekannten Komplexe zeigt, dass der Schmelzpunkt maßgeblich von der Ligandstruktur abhängig ist und umso niedriger liegt, je schwächer die intermolekularen Wechselwirkungen im Molekülverbund sind. Eine Abscheidung von Manganschichten auf einer SiO_2 -Oberfläche wird für Komplex **E** bei Reaktortemperaturen von $200\text{--}400\text{ °C}$ ^[158] oder bei 130 °C im Unterdruck^[157] beschrieben. Die nötigen Temperaturen in einer entsprechenden Applikation können natürlich nicht direkt mit ermittelten Kenngrößen aus TGA- und SDTA-Kurven verglichen werden, dennoch deutet sich an, dass $[\text{Mn}(\text{bdmg})_2]$ (**69**) ein besseres

Zersetzungsverhalten im Sinne einer niedrigeren Zersetzungstemperatur zeigt. Auch für den zweiten, zur Verbindung **E** analogen Komplex, wird eine deutlich höhere Zersetzungstemperatur von 300 °C diskutiert.^[159] Diese liegt mit etwa 149 °C im Vakuum deutlich unter den genannten Reaktortemperaturen bei Normaldruck. Ein Grund könnte wiederum das Ligandrückgrat von **69** sein, welches mit drei NMe₂-Gruppen, von denen zwei über instabile Stickstoff-Stickstoff-Einfachbindungen gebunden sind, zu stabileren Zersetzungsprodukten führt und somit bevorzugt gebildet werden.

1.3.4.2 Beschreibung der Verbindung [Fe(bdmg)₂] (**70**)

Die Verbindung [Fe(bdmg)₂] (**70**) wurde in der eigenen Bachelorarbeit^[89] unter der Leitung von SCHLECHTER erstmalig beschrieben. Die damalige Synthese basierte jedoch auf einer anderen Syntheseführung und die erhaltene Analytik beschränkte sich auf eine Einkristallstrukturanalyse. Im Hinblick auf eine Vervollständigung der analytischen Daten und mit dem Hintergrund thermischer Untersuchungen wurde die Synthese der Verbindung in der vorliegenden Arbeit optimiert und der Komplex **70** vollständig charakterisiert.

Die Abscheidung dünner eisenhaltiger Filme, insbesondere von Eisenoxiden, wird ausgehend von flüchtigen Präkursoren in der Literatur beschrieben.^[160] Viele der Verbindungen sind aufgrund ihrer thermischen Eigenschaften geeignete Kandidaten für die Verwendung in Abscheidungsprozessen oder wurden sogar schon in ALD- und/oder CVD-Prozessen getestet. Eine Auswahl ist in Abbildung 1.80 gezeigt und umfasst [Fe(CO)₅] (**A**)^[161], [Fe(N(TMS)₂)₂] (**B**)^[162], [Fe(Cp)₂] (**C**)^[161], [Fe₂(Cp)₂(CO)₄] (**D**)^[163], [Fe(acac)₃] (**E**)^[164] und entsprechende Derivate davon (**F**)^[160] sowie Amidinate wie das Eisen(II)-*N,N'*-di-*tert*-butylacetamidinat (**G**)^[159].

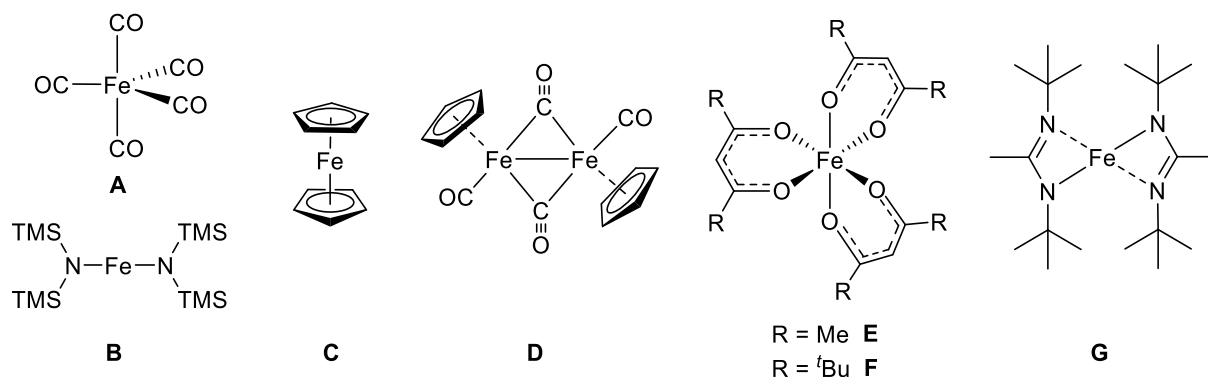
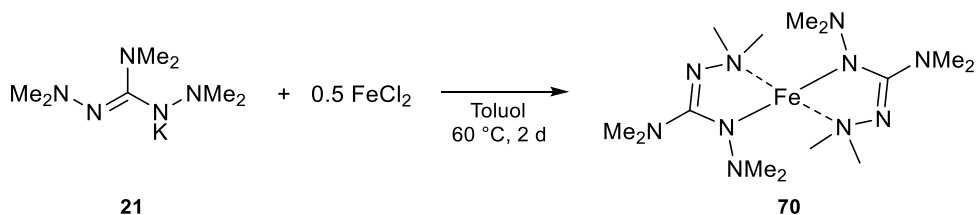


Abbildung 1.80: Bekannte eisenbasierte Präkursoren für die Anwendung in ALD- und/oder CVD-Prozessen. **A:** [Fe(CO)₅], **B:** [Fe(N(TMS)₂)₂], **C:** [Fe(Cp)₂], **D:** [Fe₂(Cp)₂(CO)₄], **E:** [Fe(acac)₃], **F:** Derivat von E, **G:** Eisen(II)-bis-*N,N'*-Di-*tert*-butylacetamidinat.

Die Darstellung von [Fe(bdmg)₂] (**70**) erfolgte gemäß Schema 1.48 über die Umsetzung von K(bdmg) (**21**) mit einem halben Äquivalent FeCl₂ in Toluol für zwei Tage bei 60 °C. Nach Aufarbeitung des Gemischs wurde die Zielverbindung mittels Sublimation im Feinvakuum bei 60 °C als gelber, kristalliner Feststoff isoliert. Es erfolgte eine Charakterisierung über EI(+)-Massenspektrometrie, Elementaranalyse, IR-Spektroskopie sowie mittels TGA/SDTA. Die in der eigenen Bachelorarbeit^[89] bereits erhaltene Kristallstrukturanalyse von **70** wird der Vollständigkeit halber im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls diskutiert. Der Versuch einer Charakterisierung der

paramagnetischen Verbindung mittels ^1H -NMR-Spektroskopie über einen breiten ppm-Bereich (-300 ppm bis $+300$ ppm) lieferte keine aussagekräftigen Spektren.



Schema 1.48: Darstellung von $[\text{Fe}(\text{bdmg})_2]$ (**70**).

Geeignete Einkristalle von $[\text{Fe}(\text{bdmg})_2]$ (**70**) wurden in der eigenen Bachelorarbeit^[89] durch Lagerung einer toluolischen Lösung des Komplexes bei -30 °C erhalten. Die Verbindung kristallisierte in Form klarer, gelber Blöcke im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Komplexmolekül, welches durch eine kristallographische Spiegelebene vervollständigt wird. Die Molekülstruktur von $[\text{Fe}(\text{bdmg})_2]$ (**70**) im Festkörper sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Abbildung 1.81 gezeigt. Durch eine andere Perspektive ist darüber hinaus die Koordination am Zentralatom hervorgehoben.

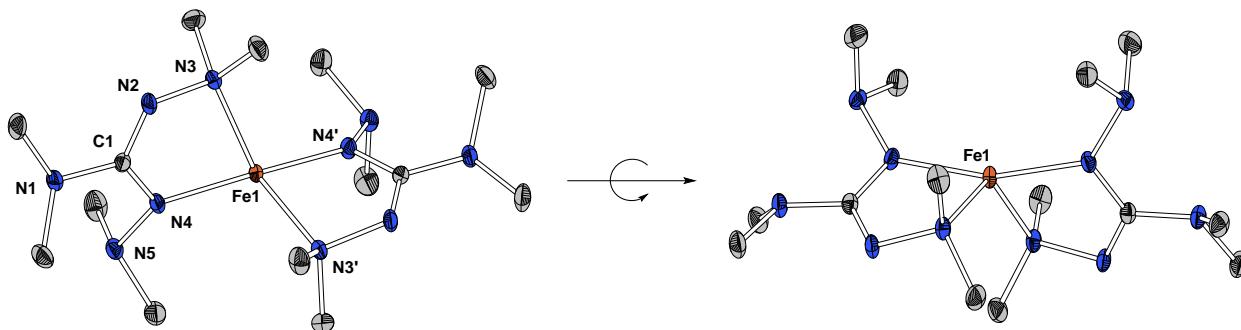


Abbildung 1.81: Molekülstruktur von $[\text{Fe}(\text{bdmg})_2]$ (**70**, links) und Hervorhebung der wippenartigen Konformation um das Zentralatom (rechts). Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / °: Fe1-N3: 2.1216(13), Fe1-N4: 1.9839(12), C1-N1: 1.3957(18), C1-N2: 1.314(2), C1-N4: 1.3638(19), N2-N3: 1.4706(17), N4-N5: 1.4438(18), N3-Fe1-N3': 120.49(7), N3-Fe1-N4: 79.19(5), N3-Fe1-N4': 109.89(5), N4-Fe1-N3': 109.89(5), N4-Fe1-N4': 162.29(8), N2-C1-N4: 123.29(13), C1-N2-N3: 111.30(11), C1-N4-Fe1-N3': 101.5(1), N2-N3-Fe1-N3': 84.4(1), $\angle(\text{E1}/\text{E2})$: 67.60° (E1: Ebene N3-N4-Fe1, E2: Ebene N3'-N4'-Fe1).

$[\text{Fe}(\text{bdmg})_2]$ (**70**) weist ebenso wie $[\text{Mn}(\text{bdmg})_2]$ (**69**) eine wippenartige bzw. bisphenoidale Konfiguration der Atome N4, N3, N3' und N4' um das Fe1-Atom auf. Dies wird bei Betrachtung des Winkels N4-Fe1-N4' von etwa 162.3° besonders deutlich. Auch die Torsionswinkel, welche zwischen den Atomen C1-N4-Fe1-N3' mit etwa 101.5° oder zwischen N2-N3-Fe1-N3' mit etwa 84.4° aufgespannt werden zeigen, dass die beiden Ligandrückgrate zu einer senkrechten Anordnung tendieren. Die Eisen-Stickstoff-Bindung Fe1-N4(N4') ist mit etwa 1.98 Å deutlich kürzer als jene von Fe1-N3(N3') mit etwa 2.12 Å und besitzt einen kovalenteren Charakter. Die Ebenen N3-N4-Fe1 und N3'-N4'-Fe1 stehen in einem Winkel von 67.6° zueinander.

Eisen(II)-Komplexe weisen eine d^6 -Konfiguration auf, welche im Fall eines tetraedrischen Ligandenfelds zu *high-spin*-Komplexen mit vier ungepaarten Elektronen führt. Der ausgeprägte, paramagnetische Charakter der Verbindung konnte wie bereits erwähnt auch in ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen in Form stark verbreiteter und verschobener Signale beobachtet werden. Für $[\text{Fe}(\text{bdmg})_2]$ (**70**) lässt sich folglich ein stark verzerrt tetraedrisches Ligandenfeld beschreiben, welches vermutlich auf sterische Effekte zurückzuführen ist. In den Arbeiten von SCHORN wurde der analoge Eisen(II)-Amidinat-Komplex $[\text{Fe}(\text{bdma})_2]$ erhalten, welcher in einer Raumgruppe von höherer Symmetrie kristallisierte⁴¹ und dessen Liganden ein verzerrt tetraedrisches Ligandenfeld um das Zentralatom bilden. Der Vergleich der Bindungslängen beider Komplexe ergibt ähnliche Werte, die nicht nennenswert voneinander abweichen.^[80] Ein Vergleich des Winkels, in welchem die Ebenen N3-N4-Fe1 und N3'-N4'-Fe1 zueinander stehen, zeigt jedoch, dass $[\text{Fe}(\text{bdma})_2]$ mit etwa 84.4° sich deutlich stärker der Konfiguration eines idealen Tetraeders mit 90° annähert als $[\text{Fe}(\text{bdmg})_2]$ (**70**) mit etwa 67.6° .

Die thermischen Untersuchungen von $[\text{Fe}(\text{bdmg})_2]$ (**70**) mittels TGA/SDTA, sowie das Röntgenpulverdiffraktogramm des erhaltenen Rückstands mit dem Vergleich zu den literaturbekannten Reflexlagen von elementarem Eisen, sind in Abbildung 1.82 gezeigt. Die dazugehörigen Kenngrößen sind in Tabelle 1.27 aufgeführt.

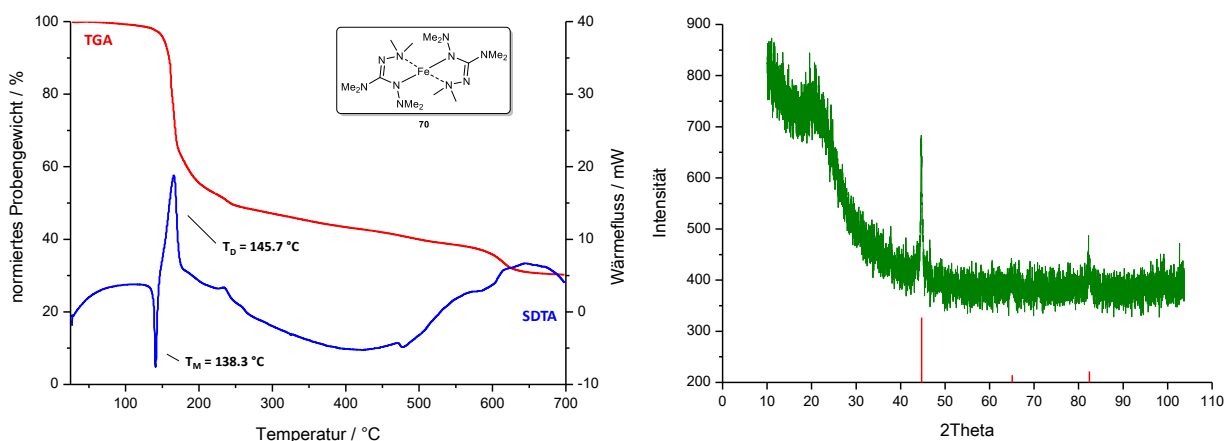


Abbildung 1.82: Links: TGA- (rot) und SDTA-Kurve (blau) von $[\text{Fe}(\text{bdmg})_2]$ (**70**) ($25^\circ\text{C} \rightarrow 700^\circ\text{C}$, 10 K/min , N_2 : 30 mL/min). Rechts: RPD Zersetzungsrückstands (grün) mit literaturbekannten^[165] Reflexlagen für elementares Eisen (rot, kubisch: $Im\bar{3}m$).

Tabelle 1.27: Kenngrößen aus TGA und SDTA für $[\text{Fe}(\text{bdmg})_2]$ (**70**, $\omega(\text{Fe}) = 14.0\%$).

3%-Abbau / °C	145.4
T_{MA} (1. Stufe) / °C	162.1
T_{MA} (2. Stufe) / °C	590.1
Gesamtmasseabbau / %	69.6
T_{M} (Onset) / °C	138.3
T_{D} (Onset) / °C	145.8
$25^\circ\text{C} \rightarrow 700^\circ\text{C}$, 10 K/min , N_2 : 30 mL/min .	

⁴¹ $[\text{Fe}(\text{bdma})_2]$: orthorhombisch, $Aba2$, Gitterkonstanten: $a = 14.4474(15)\text{ \AA}$, $b = 13.8629(10)\text{ \AA}$, $c = 8.8236(6)\text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.^[80]

Die Verbindung $[\text{Fe}(\text{bdmg})_2]$ (**70**) zeigt in der TGA einen zweistufigen Abbau, wobei der erste Abbauprozess einen höheren Masseverlust von etwa 60% gegenüber dem zweiten mit nur etwa 9% aufweist. In der SDTA-Kurve ist ein endothermer Prozess erkennbar, welcher mit $T_{\text{M}}(\text{Onset}) = 138.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ einem Schmelzpunkt zugeordnet werden kann. Dieser geht unmittelbar in einen exothermen Prozess der Zersetzung bei $T_{\text{D}}(\text{Onset}) = 145.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ über. Ein Onset-Wert für die zweite Zersetzungsstufe lässt sich in der SDTA aufgrund des Kurvenverlaufs nicht bestimmen. Jedoch lassen sich über die TGA-Kurve der Onset-Wert für die zweite Stufe ($T = 590.1\text{ }^{\circ}\text{C}$) ermitteln. Dieser ist jedoch weniger genau als wenn er über die SDTA bestimmbar wäre. Problematisch im Hinblick auf eine potentielle Anwendbarkeit von **70** in ALD- und/oder CVD-Prozessen ist der direkte Übergang des Schmelzprozesses in den Zersetzungsprozess. Bei Normaldruck ist es folglich nicht möglich $[\text{Fe}(\text{bdmg})_2]$ (**70**) zersetzungsfrei aus der flüssigen Phase zu verdampfen, da dafür kein Temperaturfenster existiert. Es bleibt offen, ob Verbindung **70** im Unterdruck ein solches Temperaturfenster aufweist.

Mit einem Schmelzpunkt von $T_{\text{M}} = 107\text{ }^{\circ}\text{C}$ weist der strukturell verwandte Komplex Eisen(II)-*N,N'*-di-*tert*-butylacetamidinat (**G**) gegenüber $[\text{Fe}(\text{bdmg})_2]$ (**70**) mit $T_{\text{M}}(\text{Onset}) = 138.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ einen niedrigeren Wert auf, was diesen literaturbekannten Komplex interessanter für eine Anwendung macht.^[159] Vielversprechender ist dazu jedoch die Zersetzungstemperatur von $[\text{Fe}(\text{bdmg})_2]$ (**70**), welche mit etwa $165\text{ }^{\circ}\text{C}$ weit unter jener für Komplex **G** liegt, die sich bei $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ befindet.^[40] Grund für die wesentlich früher eintretende Zersetzung könnten die instabilen Stickstoff-Stickstoff-Einfachbindungen im *N*-Amino-Guanidinat-Komplex **70** sein. Demgegenüber steht der einstufige Abbau von Verbindung **G**, welcher bereits nach $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ vollständig beendet ist. Auch die verbliebene Masse von nur 12% weist auf bessere Verdampfungseigenschaften dieses Präkursors hin und zeugt somit indirekt von einer gewissen thermischen Stabilität im entsprechenden Temperaturbereich. Hier weist $[\text{Fe}(\text{bdmg})_2]$ (**70**) schlechtere Eigenschaften als **G** auf, da ein Gesamtmasseabbau von etwa 70% auf eine unselektive Zersetzung mit verschiedenen Zersetzungsprodukten hindeutet. Bekannt ist, dass eisenhaltige Präkursoren sich neben elementarem Eisen auch zu carbidischen und nitridischen Spezies zersetzen können.^[166] Da im Röntgenpulverdiffraktogramm des Zersetzungsrückstands Spuren von kristallinem, elementarem Eisen nachgewiesen wurden, aber der niedrige Gesamtmasseabbau nicht alleine zu diesem Zersetzungsprodukt passt, könnten weitere Eisenspezies oder aber auch amorpher Kohlenstoff aus der Zersetzung des Liganden vorliegen.

Eine Eignung von $[\text{Fe}(\text{bdmg})_2]$ (**70**) im Vergleich zu etablierten Systemen lässt sich erst in einer vergleichenden Studie abschließend klären. Interessant wäre es, Verbindung **70** unter Einwirkung von Sauerstoffquellen zu Eisenoxiden umzusetzen. Auch Studien unter vermindertem Druck stünden zur besseren Einschätzung des Potentials von **70** noch aus.

1.3.4.3 Beschreibung der Verbindungen [Ni(bdmg)₂] (71) und [Ni(datg)₂] (72)

Im Rahmen der eigenen Bachelorarbeit unter der Leitung von SCHLECHTER wurde eine hochaufgelöste Masse der Verbindung [Ni(bdmg)₂] (71) erstmalig diskutiert.^[89] Im Hinblick auf eine Vervollständigung der analytischen Daten und mit dem Hintergrund thermischer Untersuchungen dieser Verbindung wurde 71 über eine optimierte Syntheseführung in der vorliegenden Arbeit erneut dargestellt und vollständig charakterisiert.

Dünne, nickelhaltige Filme werden zur Herstellung korrosionsbeständiger Oberflächen oder wegen ihrer Eigenschaft als gute elektrische Leiter in Kombination mit ihrer hohen Oxidationsbeständigkeit in mikroelektronischen Anwendungen diskutiert.^[167] Der wohl prominenteste Vertreter unter den Präkursoren, welcher zur Erzeugung von Schichten aus elementarem Nickel Verwendung findet, ist das Nickeltetracarbonyl [Ni(CO)₄] (A).⁴² Diese Verbindung eignet sich mit einem Siedepunkt von T = 43 °C optimal für eine Anwendung in ALD- und/oder CVD-Prozessen, ist jedoch aufgrund ihrer extrem hohen Toxizität großtechnisch kaum einsetzbar.^[167,168] In der Literatur werden diverse alternative Präkursoren in Bezug auf eine Abscheidung dünner, nickelbasierter Filme diskutiert, welche in Abbildung 1.83 gezeigt sind. Dabei weisen die Nickel-Cyclopentadienyl-Komplexe [Ni(Cp)₂] (B), [Ni(MeCp)₂] (C) und [Ni(Cp)(allyl)] (D) vielversprechende Ergebnisse in Abscheidungsexperimenten auf, allerdings wird ein zu hoher Einbau von Kohlenstoff beschrieben.^[167,169] Die Verbindungen [Ni(dmga)₂] (E)^[170] und [Ni(hfa)₂]^[171] (F)⁴³ werden zwar als Präkursoren diskutiert, sind aber aufgrund einer geringen Flüchtigkeit kaum von Interesse (Abbildung 1.83).^[172] Mit Ni₃N ist nur eine einzige binäre Nickel-Nitrid-Verbindung gut untersucht und charakterisiert, welche jedoch nicht über eine Gasphasenabscheidung, sondern über die Zersetzung stickstoffreicher Nickel-Komplexe bei hohen Temperaturen erhalten wird.^[173]

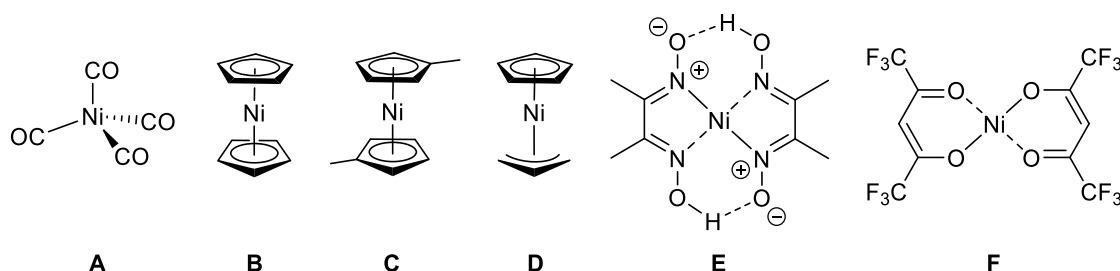


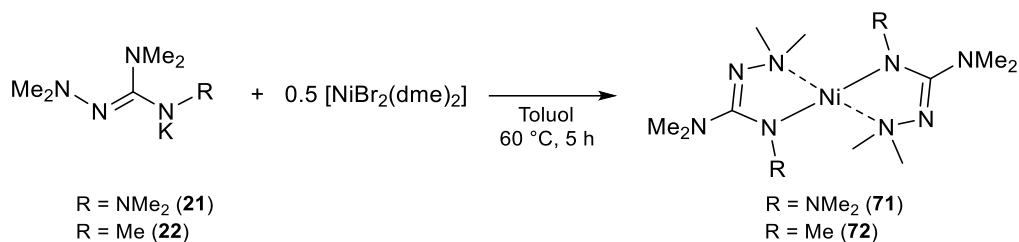
Abbildung 1.83: Bekannte nickelbasierte Präkursoren für die Anwendung in ALD- und/oder CVD-Prozessen. **A:** [Ni(CO)₄], **B:** [Ni(Cp)₂], **C:** [Ni(MeCp)₂], **D:** [Ni(Cp)(allyl)], **E:** [Ni(dmga)₂], **F:** [Ni(hfa)₂].

Die Darstellung der beiden Guanidinat-Komplexe [Ni(datg)₂] (71) und [Ni(bdmg)₂] (72) erfolgte gemäß Schema 1.49 über die Umsetzung der entsprechenden Kaliumverbindung (21, 22) mit [NiBr₂(dme)₂] in Toluol bei 60 °C über einen Zeitraum von fünf Stunden. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum wurden die Rückstände in *n*-Hexan aufgenommen und mittels Filtration von Kaliumbromid abgetrennt. Die Zielverbindungen wurden mittels Sublimation aus dem Rückstand der eingetrockneten Filtrate isoliert.

⁴² Der hier zugrundeliegende Prozess ist auch als MOND-Verfahren bekannt und wurde zur Aufreinigung von elementarem Nickel entwickelt und angewandt. Im historischen Rückblick wird dieser Prozess heute als erster beschriebener MOCVD-Prozess angesehen.

⁴³ dmga: Dimethylglyoximat, hfa: Hexafluoroacetylacetonat

[Ni(bdmg)₂] (**71**) konnte mit einer Ausbeute von 83% als roter, kristalliner Feststoff erhalten werden. Hingegen wurde [Ni(datg)₂] (**72**) mit einer Ausbeute von nur 52% als violetter Feststoff isoliert. Die schlechtere Ausbeute ist durch die Synthese des Neutralliganden Hdatg (**9**) begründet und wurde bereits in Kapitel 1.3.13 diskutiert. Beide Komplexe konnten mittels ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und IR-Spektroskopie sowie mit EI(+)-Massenspektrometrie, Elementaranalyse und TGA/SDTA charakterisiert werden. Auch temperaturabhängige NMR-Experimente wurden mit beiden Verbindungen **71** und **72** durchgeführt.



Schema 1.49: Darstellung von [Ni(bdmg)₂] (**71**) mit R = NMe₂ und [Ni(datg)₂] (**72**) mit R = Me.

Da [Ni(datg)₂] (**72**) bei tiefen Temperaturen keine Veränderungen in den erhaltenen Spektren zeigte, wird auf eine Darstellung und Diskussion dieser Spektren verzichtet. Von [Ni(bdmg)₂] (**71**) sind Ausschnitte aus den aliphatischen Bereichen der erhaltenen Spektren der temperaturabhängigen ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen in Abbildung 1.84 gezeigt. Bei 300 K wurden sechs Signale mit gleichem Integralverhältnis detektiert, welche bei tieferer Messtemperatur einer Koaleszenz zu drei Signalen gleicher Intensitäten unterliegen. Da für diesen Nickel(II)-Komplex eine d⁸-Konfiguration vorliegt ist ein quadratisch-planares Ligandenfeld um das Zentralatom als sehr wahrscheinlich anzunehmen. Eine Erklärung für den beobachteten Temperatureffekt könnte das Vorliegen einer ausgeprägten *cis-trans*-Isomerie sein, welche vor allem bei 300 K deutlich wird und zu zwei Signalsätzen führt. Bei tiefen Temperaturen geht der Komplex in die thermodynamisch stabilste Form über, welche wahrscheinlich der *trans*-Anordnung entspricht. Dass es sich bei 300 K um die separat detektierten sechs Methyl-Gruppen handelt wird ausgeschlossen, da zumindest für die exozyklischen NMe₂-Gruppen eine uneingeschränkte Rotation vorliegt, sodass diese ein Signal erzeugen müssten.

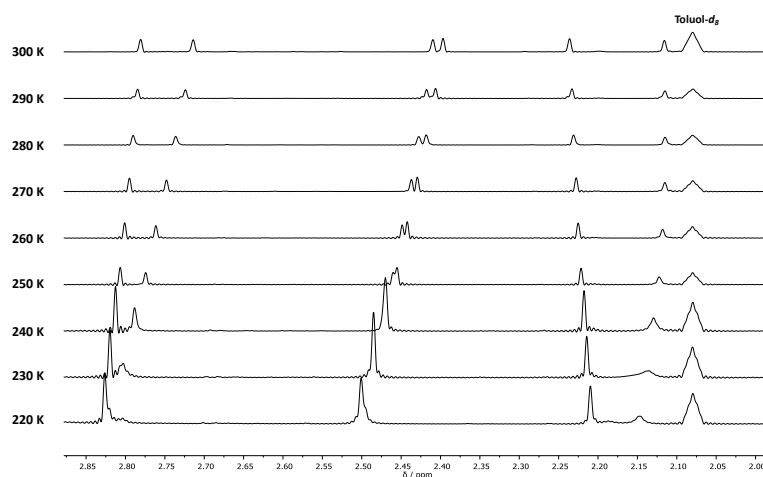


Abbildung 1.84: Temperaturabhängige ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen von [Ni(bdmg)₂] (**71**) (Toluol-*d*₈, 500.1 MHz, 300 K → 220 K).

Von den Komplexen $[\text{Ni}(\text{bdmg})_2]$ (**71**) und $[\text{Ni}(\text{datg})_2]$ (**72**) konnten durch Eindampfen einer toluolischen Lösung (**71**) bzw. einer *n*-Hexan-Lösung (**72**) im Feinvakuum geeignete Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse erhalten werden. $[\text{Ni}(\text{bdmg})_2]$ (**71**) kristallisierte in Form roter Blöcke im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit einem halben Komplexmolekül in der asymmetrischen Einheit, welches durch eine Inversion am Zentralatom vervollständigt wird. $[\text{Ni}(\text{datg})_2]$ (**72**) kristallisierte ebenfalls in Form roter Blöcke im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$, weist jedoch kein Inversionszentrum innerhalb des Moleküls auf. Die erhaltenen Strukturen sind in Abbildung 1.85 gezeigt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1.28 gegenübergestellt. Außerdem ist eine Ansicht auf die Moleküle abgebildet, welche die Koordinationssphäre um das jeweilige Zentralatom verdeutlicht.

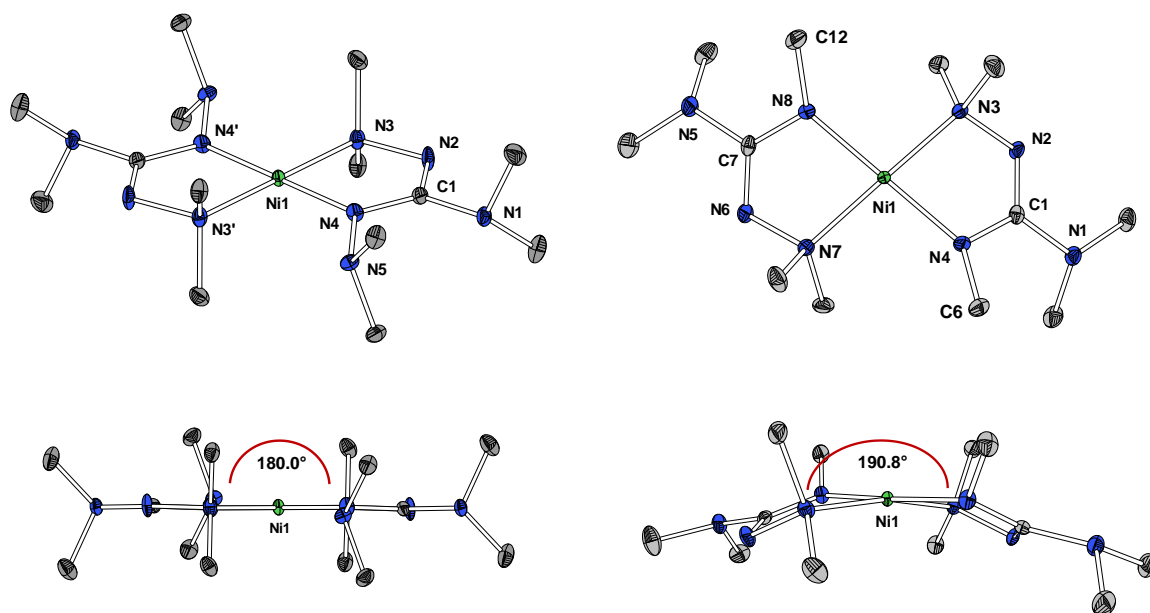


Abbildung 1.85: Molekülstrukturen von $[\text{Ni}(\text{bdmg})_2]$ (**71**, links) und $[\text{Ni}(\text{datg})_2]$ (**72**, rechts) in der Übersicht (jeweils oben) und mit Blick auf die Koordinationsebene (jeweils unten). Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Tabelle 1.28: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für $[\text{Ni}(\text{bdmg})_2]$ (**71**) und $[\text{Ni}(\text{datg})_2]$ (**72**).

	$[\text{Ni}(\text{bdmg})_2]$ / Å	$[\text{Ni}(\text{datg})_2]$ / Å		$[\text{Ni}(\text{bdmg})_2]$ / °	$[\text{Ni}(\text{datg})_2]$ / °
Ni1-N3	1.9491(12)	1.9404(11)	N3-Ni1-N4	81.96(5)	82.26(5)
Ni1-N3/N7	1.9491(12)	1.9392(11)	N7-Ni-N8	-	82.37(5)
Ni1-N4	1.9062(12)	1.8867(14)	N3-Ni1-N4'/N8	98.04(5)	98.03(5)
Ni1-N4/N8	1.9062(12)	1.8852(14)	N3-Ni1-N3'/N7	180.00(7)	169.20(5)
C1-N1	1.4404(19)	1.3954(21)	N4-Ni1-N4'/N8	180.00(7)	177.91(5)
C1-N2	1.2967(19)	1.3107(16)	N2-C1-N4	122.79(13)	122.40(12)
C1-N4	1.3532(19)	1.3541(18)	C1-N2-N3	109.28(12)	108.02(10)
N2-N3	1.4724(17)	1.4751(19)	C1-N4-N5	119.60(12)	-
N7-N8	-	1.4735(19)	∗(E1-E2)	0.00	11.38
N4-N5	1.4254(17)	-			

E1: Ebene N3-Ni1-N4, E2: Ebene N3'-Ni1-N4' bzw. N7-Ni1-N8

Korrespondierende Bindungslängen liegen für die meisten Bindungen im gleichen Bereich. Die Bindung Ni1-N4 ist im Fall von $[\text{Ni}(\text{datg})_2]$ (**72**) mit etwa 1.89 Å geringfügig kürzer als die analoge Bindung von $[\text{Ni}(\text{bdmg})_2]$ (**71**) mit etwa 1.91 Å, was durch die zusätzliche NMe_2 -Einheit im Vergleich zur Methyl-Gruppe bedingt ist. Die Bindung Ni-N3 ist für beide Komplexe mit etwa 1.94 Å nahezu gleich lang und darüber hinaus deutlich länger als jene von Ni1-N4, weswegen dieser Bindung ein rein dativer Charakter zugeschrieben werden kann. Bei Betrachtung der zentralen CN_3 -Ligandeneinheit zeigt sich, dass die C-N-Bindungen unterschiedliche Längen aufweisen. Dabei ist die Bindung C1-N2 mit etwa 1.30 Å (**71**) und 1.31 Å (**72**) die kürzeste und kann einer Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung zugeordnet werden. Die Bindungen C1-N4 sind mit jeweils etwa 1.35 Å (**71**, **72**) zu kurz für eine Einfachbindung und weisen folglich auf Delokalisation von Elektronendichte hin. Die exozyklischen C1-N1-Bindungen entsprechen mit etwa 1.44 Å (**71**) und 1.40 Å (**72**) hingegen klaren Einfachbindungen. Die Bisswinkel beider Komplexe sind mit etwa 82.0° (**71**) und 82.3° (**72**) nahezu gleich groß. Bei einem Vergleich mit Strukturdaten verwandter Komplex-Verbindungen aus vorangegangenen Kapiteln ist eine zunehmende Größe dieses Winkels zu beobachten. So wies der Bisswinkel in $[\text{Mn}(\text{bdmg})_2]$ (**69**) etwa 77.2° und jener von $[\text{Fe}(\text{bdmg})_2]$ (**70**) bereits 79.2° auf. Der signifikante Unterschied beider Strukturen von Komplex **71** und **72** liegt in der Koordinationssphäre um das Zentralatom. So lässt sich trotz gleicher Raumgruppe und hoher struktureller Verwandtschaft beider Komplexe nicht dieselbe Koordination des Nickelatoms finden. Für $[\text{Ni}(\text{bdmg})_2]$ (**71**) wurde eine quadratisch planare Anordnung ermittelt, für welche sowohl die Molekülstruktur im Festkörper, als auch die zuvor beschriebenen NMR-Experimente sprechen. Dieser Befund wird durch den Winkel von 0.0° deutlich, in welchem die Ebenen N3-Ni1-N4 und N3'-Ni1-N4' zueinander stehen. Für $[\text{Ni}(\text{datg})_2]$ (**72**) hingegen wird eine verzerrt quadratisch planare Struktur beobachtet, welche wahrscheinlich zu einer tetraedrischen Koordination tendiert. Hier beträgt der Winkel der Ebenen zueinander 11.4°, was die Verzerrung verdeutlicht. Da quadratisch planare Nickel(II)-Komplexe mit d^8 -*low-spin*-Konfiguration nur mit starken Elektronendonoren realisiert werden, kann im Umkehrschluss diskutiert werden dass der mono-anionische bdmg-Ligand ein stärkeres Ligandenfeld erzeugt als der datg-Ligand. Der Übergang von einem quadratisch planaren Ligandenfeld mit einer d^8 -*low-spin*-Konfiguration in eine tetraedrische d^8 -Konfiguration geht mit einem Wechsel von diamagnetischem zu paramagnetischem Charakter einher. Dieser spiegelt sich teilweise auch in den NMR-Spektren wider, da für diesen Komplex bei Raumtemperatur drei weniger scharfe und leicht verbreiterte Signale beobachtet wurden als im Vergleich mit $[\text{Ni}(\text{bdmg})_2]$ (**71**). SCHORN konnte einen ähnlichen Effekt für den strukturverwandten Amidinat-Komplex $[\text{Ni}(\text{bdma})_2]$ beobachten, welcher bei Raumtemperatur in NMR-Experimenten einen höheren Anteil paramagnetischer Spezies im Gleichgewicht in Form stark verbreiteter Signale zeigte. Bei tiefen Temperaturen überwogen Spezies mit diamagnetischen Eigenschaften im Spingleichgewicht.^[80] $[\text{Ni}(\text{datg})_2]$ (**72**) scheint einem ähnlichen, aber weniger stark temperatur-abhängigen Phänomen zu unterliegen. Im Allgemeinen liegen alle beschriebenen Bindungslängen und -winkel beider Komplexe im Bereich jener, welche SCHORN für den strukturverwandten Komplex $[\text{Ni}(\text{bdma})_2]$ beschrieben hat.^[80]

Die Komplexe $[\text{Ni}(\text{bdmg})_2]$ (**71**) und $[\text{Ni}(\text{datg})_2]$ (**72**) wurden mittels TGA/SDTA im Hinblick auf ihre thermischen Eigenschaften untersucht. Die erhaltenen Messkurven sind in Abbildung 1.86 gezeigt. Ebenso sind die beiden Röntgenpulverdiffraktogramme der Zersetzungsrückstände abgebildet. In Tabelle 1.29 sind die bestimmten Kenngrößen gegenübergestellt.

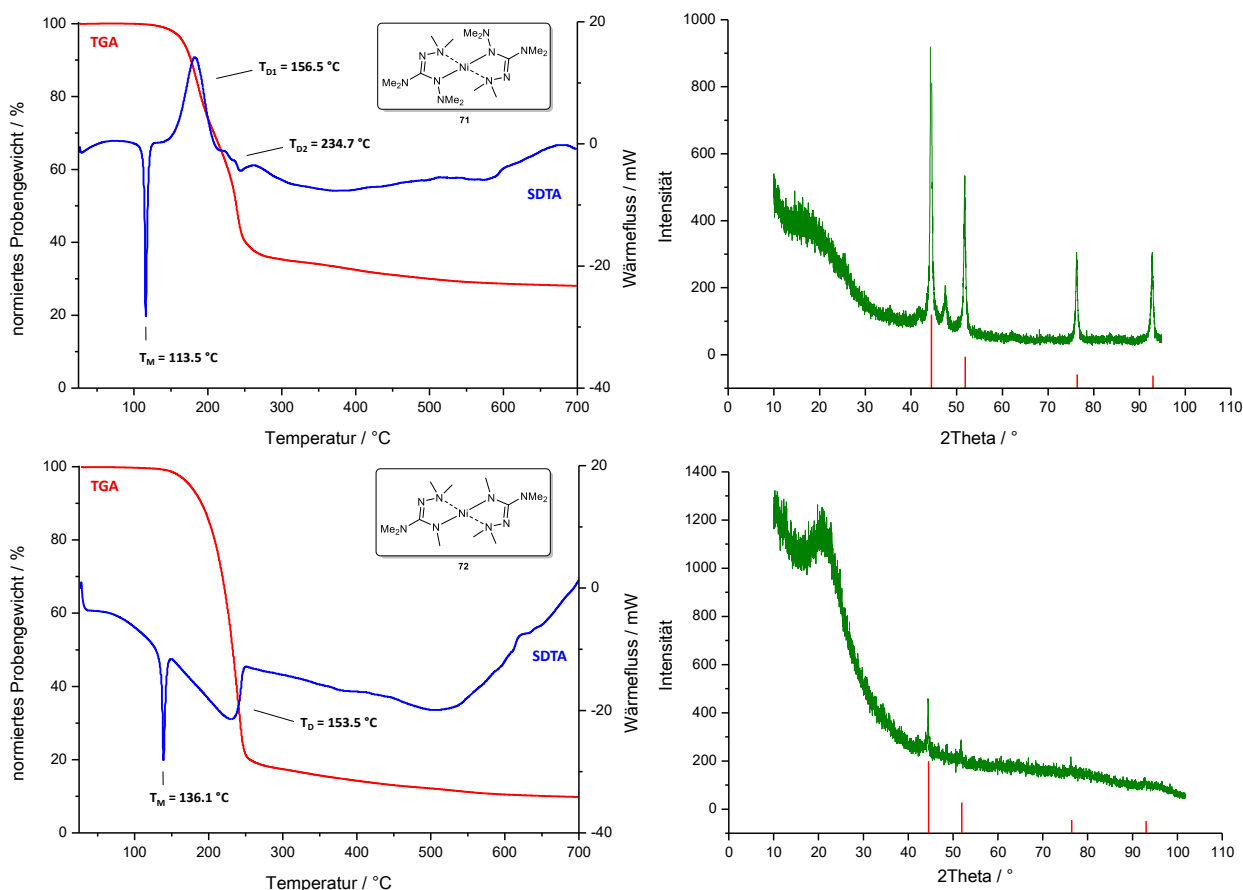


Abbildung 1.86: Oben: TGA- (rot) und SDTA-Kurve (blau) von $[\text{Ni}(\text{bdmg})_2]$ (**71**) ($25\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 700\text{ }^\circ\text{C}$, 10 K/min , N_2 : 30 mL/min) und RPD des Zersetzungsrückstands (grün) mit literaturbekannten^[174] Reflexlagen für elementares Nickel (rot, kubisch: $Fm\text{-}3m$). Unten: TGA- (rot) und SDTA-Kurve (blau) von $[\text{Ni}(\text{datg})_2]$ (**72**) ($25\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 700\text{ }^\circ\text{C}$, 10 K/min , N_2 : 30 mL/min) und RPD des Zersetzungsrückstands (grün) mit literaturbekannten^[175] Reflexlagen für elementares Nickel (rot, kubisch: $Fm\text{-}3m$).

Tabelle 1.29: Kenngrößen aus TGA und SDTA für $[\text{Ni}(\text{bdmg})_2]$ (**71**, $\omega(\text{Ni}) = 16.0\%$) und $[\text{Ni}(\text{datg})_2]$ (**72**, $\omega(\text{Ni}) = 17.0\%$).

	$[\text{Ni}(\text{bdmg})_2]$ (71)	$[\text{Ni}(\text{datg})_2]$ (72)
3%-Abbau / $^\circ\text{C}$	158.6	164.1
T_{MA} (1. Prozess) / $^\circ\text{C}$	184.2	240.5
T_{MA} (2. Prozess) / $^\circ\text{C}$	239.3	-
Gesamtmasseabbau / %	71.1	90.9
$T_{\text{M}}(\text{Onset})$ / $^\circ\text{C}$	113.5	136.1
$T_{\text{D1}}(\text{Onset})$ / $^\circ\text{C}$	156.5	153.5
$T_{\text{D2}}(\text{Onset})$ / $^\circ\text{C}$	234.7	-

$25\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 700\text{ }^\circ\text{C}$, 10 K/min , N_2 : 30 mL/min .

Beide Komplexe zeigen einen einstufigen Abbau mit einem 3%-Abbau bei $T = 158.6\text{ }^\circ\text{C}$ für $[\text{Ni}(\text{bdmg})_2]$ (**71**) und $T = 164.1\text{ }^\circ\text{C}$ für $[\text{Ni}(\text{datg})_2]$ (**72**) sowie einen Gesamtmasseverlust von 71.1% für **71** und 90.9% für **72**. Über die erste Ableitung der TGA-Kurven wurden für den Abbau von $[\text{Ni}(\text{bdmg})_2]$ (**71**) zwei zugrundeliegende Zersetzungsprozesse erkannt, welche in der SDTA-Kurve einem ersten exothermen Prozess bei $T_{\text{D1}} = 156.5\text{ }^\circ\text{C}$

und einem zweiten endothermen Prozess bei $T_{D2} = 234.7\text{ °C}$ zugeordnet werden können. Der Abbau von **72** verläuft hingegen nur über einen einzigen Zersetzungsprozess, welcher in der SDTA-Kurve als endothermes Signal bei $T_{D1} = 136.1\text{ °C}$ detektiert wurde. Der Masseverlust von $[\text{Ni}(\text{datg})_2]$ (**72**) setzt somit zwar etwas früher ein als bei $[\text{Ni}(\text{bdmg})_2]$ (**71**), die maximale Abbaugeschwindigkeit liegt mit $T_{MA} = 240.5\text{ °C}$ für **72** jedoch höher als jene für den ersten Prozess von **71** mit $T_{MA} = 184.2\text{ °C}$ und auch für den zweiten Prozess mit $T_{MA} = 239.3\text{ °C}$. Die Schmelzpunkte beider Komplexe wurden für $[\text{Ni}(\text{bdmg})_2]$ (**71**) bei $T_M = 113.5\text{ °C}$ und für $[\text{Ni}(\text{datg})_2]$ (**72**) bei $T_M = 136.1\text{ °C}$ detektiert und mittels optischer Schmelzpunktbestimmung bestätigt. Da **71** früher in die flüssige Phase übergeht, kann aufgrund des höheren Molekulargewichts im Vergleich zu **72** folglich kein Zusammenhang zwischen zunehmender Masse und einem dadurch höheren Schmelzpunkt erkannt werden. Da beide Komplexe in derselben Raumgruppe kristallisierten, ist der Unterschied in ihren Schmelzpunkten auch nicht über die jeweilige Stabilität des Molekülverbunds im Festkörper zu erklären. Eine mögliche Ursache läge in der bereits diskutierten, nicht klar bestimmbar Konfiguration um das Zentralatom von **72**. $[\text{Ni}(\text{bdmg})_2]$ (**71**) weist demnach eine quadratisch planare Konfiguration auf, wohingegen $[\text{Ni}(\text{datg})_2]$ (**72**) Hinweise auf den Übergang von einer quadratisch planaren in eine tetraedrische Konfiguration im Festkörper zeigt. Der Masseverlust beider Komplexe tritt bei etwa derselben Temperatur ein, weswegen auch hier kein Zusammenhang mit dem Molekulargewicht oder der Substitution des jeweiligen Ligandrückgrats ermittelt werden konnte. Da $[\text{Ni}(\text{datg})_2]$ (**72**) einen wesentlich höheren Gesamtmasseabbau zeigt, liegt es nahe, dass diese Verbindung durch thermische Einwirkung deutlich besser sublimiert bzw. verdampft. Dementgegen zeigt $[\text{Ni}(\text{bdmg})_2]$ (**71**) eine prozentuale Menge an Rückstand, welche mehr ist als für elementares Nickel erwartet. Eine zersetzungsfreie Verdampfung beider Verbindungen ist bei Normaldruck nur knapp oberhalb des Schmelzpunkts möglich. $[\text{Ni}(\text{bdmg})_2]$ (**71**) erfährt unmittelbar nach dem Schmelzprozess einen Übergang in den Zersetzungsprozess. Für $[\text{Ni}(\text{datg})_2]$ (**72**) lässt sich aufgrund des SDTA-Kurvenverlaufs hingegen ein breiteres Temperaturfenster für eine zersetzungsfreie Verdampfung vermuten. So weist der endotherme Abfall der Kurve nach dem Schmelzpunkt auf eine Verdampfung der Probe hin, wobei erst nach einem ordentlichen Masseverlust ein exothermes Signal für die Zersetzung detektiert wurde. An dieser Stelle wären Experimente mit isothermen Bedingungen notwendig, um genauere Aussagen über den Temperaturbereich einer zersetzungsfreien Verdampfung treffen zu können. Bei Betrachtung der Röntgenpulverdiffraktogramme der Zersetzungsrückstände nach der TGA wird deutlich, dass beide Komplexe das Potential besitzen sich zu elementarem Nickel zu zersetzen. In beiden Diffraktogrammen wurden jedoch auch nicht identifizierbare Fremdsignale detektiert, welche auf eine unsaubere Zersetzung hindeuten. Die Fremdreflexe konnten jedoch keiner literaturbekannten, binären carbidischen, oxidischen oder nitridischen Nickel-Verbindung zugeordnet werden.

Wie bereits eingangs diskutiert zeigen etablierte Präkursoren zur Abscheidung nickelbasierter Schichten entweder eine hohe Toxizität oder keine Zersetzung zu einer definierten Substanz auf und bauen infolgedessen zu viele Fremdatome in die gewünschten Schichten ein. Die beiden diskutierten hydrazinbasierten Komplexe $[\text{Ni}(\text{bdmg})_2]$ (**71**) und $[\text{Ni}(\text{datg})_2]$ (**72**) weisen deutlich höhere Schmelzpunkte (**71**: 113.5 °C , **72**: 136.1 °C) auf als $[\text{Ni}(\text{MeCp})_2]$ (**C**, $T_M = 36\text{ °C}$) oder $[\text{Ni}(\text{Cp})(\text{allyl})]$ (**D**, $T_M = 9\text{ °C}$), jedoch einen deutlich niedrigeren als der des $[\text{Ni}(\text{Cp})_2]$ (**B**, $T_M = 173\text{ °C}$).^[167] Der Siedepunkt von $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ (**A**, $T = 43\text{ °C}$) bleibt bei allen Betrachtungen ungeschlagen.

1.3.4.4 Beschreibung der Verbindung [Pd(bdmg)₂] (**73**)

Die Verwendung dünner Filme von Palladium erfährt unter den Edelmetallen aufgrund der guten elektrischen Leitfähigkeit und der hohen Oxidationsbeständigkeit solcher Schichten die größte Aufmerksamkeit.^[176] Die Anwendbarkeit wird dabei auch im Hinblick auf einen potentiellen Ersatz kostenintensiverer Gold-Schichten diskutiert.^[177] Die Erzeugung dünner Filme von elementarem Palladium sind vor allem in der Mikroelektronik von Interesse, werden aber auch als Komponenten in magneto-optischen Speichermedien oder in Gas-Sensoren beschrieben.^[176] Abbildung 1.87 zeigt eine Übersicht bekannter Palladium-Verbindungen, welche bereits mit vielversprechenden Ergebnissen in ALD- und/oder CVD-Prozessen untersucht wurden. Die ersten Arbeiten gehen dabei auf GIROLAMI und Mitarbeiter zurück, welche die Palladium-Komplexe [Pd(η^3 -allyl)₂] (**A**) und [Pd(η^3 -methylallyl)₂] (**B**) sowie [Pd(Cp)(η^3 -allyl)] (**C**) untersuchten und über Methoden der CVD dünne Palladium-Schichten mit hoher Reinheit für **A** und **B** erzeugen konnten.^[177] Der Nachteil dieser Verbindungen war eine thermische Instabilität bei Raumtemperatur bzw. der Einbau von Kohlenstoff in die Schichten im Fall des Cyclopentadienyl-Komplexes **C**. Entsprechend konnte gezeigt werden, dass auch die Verbindung [Pd(Cp)₂] (**D**) zu keiner guten Schichtqualität unter thermischer Zersetzung führt.^[176] Die Palladium-Komplexe [Pd(acac)₂] (**E**) und [Pd(hfac)₂] (**F**) zeigten keine ausreichende Flüchtigkeit für eine industrielle Anwendung in CVD-Prozessen.^[176] YUAN *et al.* gelang es zwei bereits bekannte Struktur motive in Gestalt der Komplexe **A** und **B** sowie **E** und **F** zu kombinieren und so zu unterschiedlich substituierten Verbindungen auf Basis von [Pd(η^3 -R¹-allyl)(R²-acac)] (**G**) zu gelangen. Drei der vier Komplexe waren luftstabil und konnten zur Erzeugung dünner Filme von elementarem Palladium erfolgreich untersucht werden. Die besten Ergebnisse wurden dabei mit Sauerstoff als Trägergas bei Reaktortemperaturen von 330-370 °C realisiert.^[176,178]

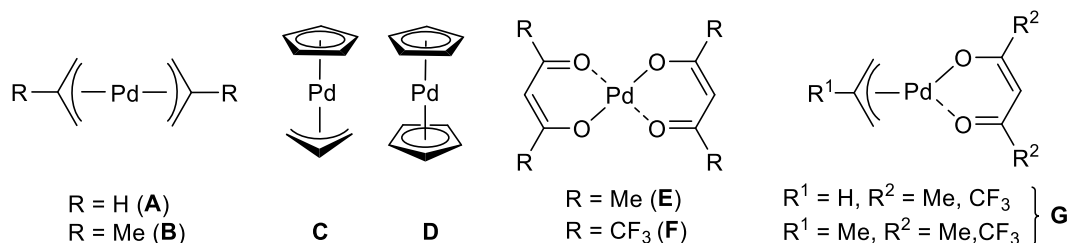
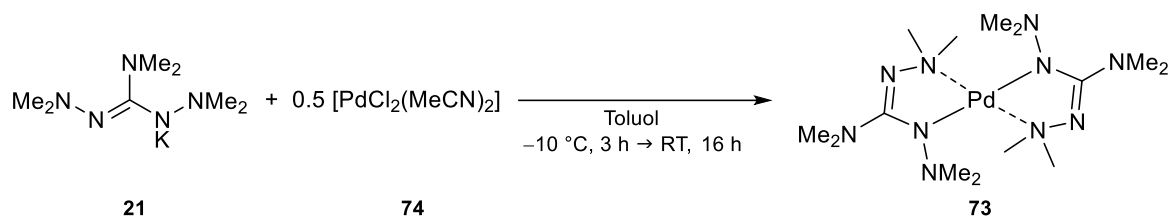


Abbildung 1.87: Bekannte palladiumbasierte Präkursoren für die Anwendung in ALD- und/oder CVD-Prozessen. **A** und **B:** [Pd(η^3 -R-allyl)₂], **C:** [Pd(Cp)(η^3 -allyl)], **D:** [Pd(Cp)₂], **E** und **F:** [Pd(R-acac)₂], **G:** [Pd(η^3 -R¹-allyl)(R²-acac)].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Verbindung [Pd(bdmg)₂] (**73**) gemäß Schema 1.50 über die Umsetzung von K(bdmg) (**21**) mit [PdCl₂(MeCN)₂] (**74**) in Toluol realisiert. Die Synthese des Präkursors **74** gelang über eine literaturbekannte Vorschrift.^[179] Entgegen aller anderen Darstellungen von Übergangsmetallkomplexen mit hydrazinbasierten Liganden musste die Reaktion bei −10 °C durchgeführt werden, da bei Raumtemperatur das Ausfallen eines schwarzen Feststoffs zu beobachten war, bei welchem es sich wohl um elementares Palladium handelte. Wurden beide Edukte jedoch bei −10 °C einer Reaktionszeit von drei Stunden unterzogen, konnte nach Aufwärmen des Gemischs auf Raumtemperatur die Zielverbindung [Pd(bdmg)₂] (**73**) durch Sublimation im Feinvakuum mit einer Ausbeute von 86% als gelber Feststoff isoliert werden. Die Charakterisierung der Verbindung erfolgte mittels ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und IR-Spektroskopie sowie mittels EI(+)-Massenspektrometrie, Elementaranalyse, Einkristallstrukturanalyse und TGA/SDTA.



Schema 1.50: Darstellung von $[\text{Pd}(\text{bdmg})_2]$ (**73**).

Die Untersuchungen mittels ^1H -NMR-Spektroskopie zeigten drei Signale gleicher Intensitäten in Form von Singulets bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{H}} = 2.84, 2.77$ und 2.70 ppm, welche den NMe_2 -Gruppen zugeordnet werden können. Für diese Gruppen wurden auch im ^{13}C -NMR-Spektrum drei Signale gleicher Intensitäten bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{C}} = 52.6, 46.7$ und 45.0 ppm detektiert, sowie das intensitätsschwache Signal bei $\delta_{\text{C}} = 177.6$ ppm für das quartäre Kohlenstoffatom.

Von [Pd(bdmg)₂] (**73**) wurden geeignete Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse in Form klarer, gelber Blöcke durch Eindampfen einer *n*-Hexan-Lösung der Verbindung im Feinvakuum erhalten. Die Verbindung kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2₁/*n* mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit, das durch kristallographisch bedingte Inversion am Zentralatom vervollständigt wird. Abbildung 1.88 zeigt die erhaltene Molekülstruktur sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

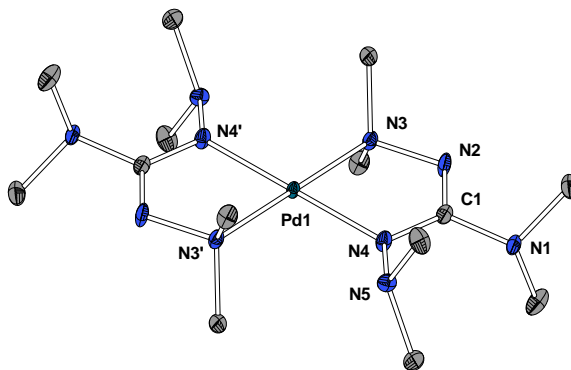


Abbildung 1.88: Molekülstruktur von [Pd(bdmg)] (**73**) im Festkörper. Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / °: Pd1-N3: 2.0585(11), Pd1-N4: 2.0146(11), C1-N1: 1.4344(18), C1-N2: 1.3013(18), C1-N4: 1.3515(17), N2-N3: 1.4680(16), N4-N5: 1.4191(16), N3-Pd1-N4: 79.30(4), N3-Pd1-N4': 100.70(4), N3-Pd1-N3': 180.00, N4-Pd1-N4': 180.00, N2-C1-N4: 124.08(12), C1-N2-N3: 111.10(11).

Die Koordinationssphäre um das Palladium-Atom kann als quadratisch planar beschrieben werden, was wegen der d^8 -*high-spin*-Konfiguration der Palladium(II)-Verbindung den Erwartungen entspricht. Die beiden Liganden stehen dabei in einer *trans*-Konfiguration zueinander. Der Bisswinkel N3-Pd1-N4 beträgt etwa 79.3° . Die Bindung Pd1-N3 ist mit etwa 2.06 Å nur geringfügig länger als Pd1-N4 mit 2.01 Å, wodurch eine Unterscheidung zwischen Bindungen mit kovalentem und dativem Charakter nur schlecht erfolgen kann. Die Bindung C1-N2 ist mit etwa 1.30 Å kürzer als C1-N1 mit etwa 1.43 Å oder C1-N4 mit etwa 1.35 Å, sodass an dieser Stelle die Doppelbindung lokalisiert sein muss. Die Längen der Stickstoff-Stickstoff-Bindungen N2-N3

und N4-N5 liegen im typischen Bereich von N-N-Einfachbindungen. Auch die übrigen Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen liegen in literaturbekannten Bereichen.^[93]

[Pd(bdmg)₂] (**73**) wurde mittels TGA/SDTA im Hinblick auf seine thermischen Eigenschaften untersucht. Abbildung 1.89 zeigt die erhaltenen Kurven, die dazugehörigen Kenngrößen sind in Tabelle 1.30 aufgelistet.

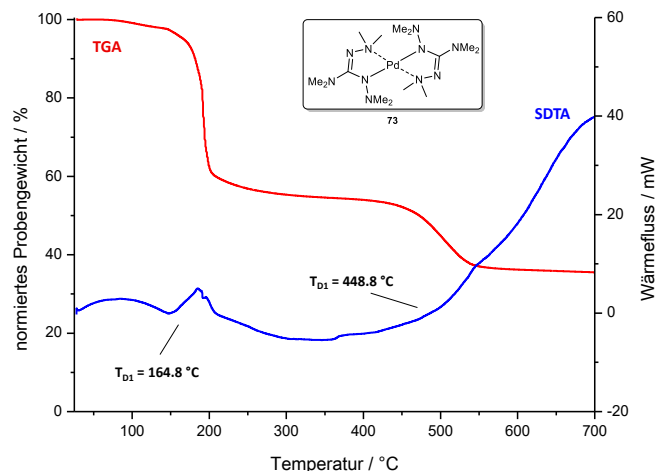


Abbildung 1.89: TGA- (rot) und SDTA-Kurve (blau) von [Pd(bdmg)₂] (**73**) (25 °C → 700 °C, 10 K/min, N₂: 30 mL/min).

Tabelle 1.30: Kenngrößen aus TGA und SDTA für [Pd(bdmg)₂] (**73**, ω(Pd) = 23.6%).

3%-Abbau / °C	151.3
T _{MA} (1. Stufe) / °C	192.4
T _{MA} (2. Stufe) / °C	509.7
Gesamtmasseabbau / %	65.0
T _M (Onset) / °C	-
T _{D1} (Onset) / °C	164.8
T _{D2} (Onset) / °C	448.8
25 °C → 700 °C, 10 K/min, N ₂ : 30 mL/min.	

Die Verbindung [Pd(bdmg)₂] (**73**) wird in zwei Stufen abgebaut, wobei der Masseverlust der ersten Stufe mit 45.0% und jener der zweiten Stufe mit 20.0% bestimmt wurde und sich folglich ein Gesamtmasseabbau von 65% ergibt. Beiden Stufen liegt dabei ein einziger Zersetzungsprozess zugrunde, wobei für die erste Stufe kleinere vorgelagerte Prozesse ermittelt wurden, welche eingebautem Lösungsmittel zugeordnet werden können. Diese hatten zur Folge, dass es nicht möglich war über die SDTA-Kurve einen klaren Onset-Wert für die eigentliche Zersetzung dieser Stufe zu bestimmen. Ein zunehmender endothermer Prozess wird bereits bei T = 107.5 °C beobachtet, was noch deutlich unter dem 3%-Abbau bei T = 151.3 °C liegt und für die These der geringen Verunreinigungen spricht. Die maximale Abbaugeschwindigkeit der ersten Stufe wird erst bei T_{MA} = 192.4 °C erreicht und liegt damit sehr viel höher als der vermeintliche Start dieser Zersetzung. Ein Schmelzpunkt wurde weder in der SDTA-Kurve noch optisch beobachtet. Die maximale Abbaugeschwindigkeit der zweiten Stufe ist bei T_{MA} = 509.7 °C erreicht. Über die SDTA-Kurve lässt sich ein Onset-Wert mit T_{D2}(Onset) = 448.8 °C bestimmen. Der Gesamtmasseabbau ist geringer als es für das Vorliegen von elementarem Palladium zu erwarten wäre. Dies weist indirekt auch auf die nicht stattfindende Verdampfung der

Probe hin, da bei vergleichbaren Komplexen mit definierten Schmelzpunkt der Gesamtmasseabbau aufgrund von Verdampfungs- und Sublimationsprozessen i. d. R. höher ist als für das jeweilige Element erwartet. Untersuchungen des erhaltenen Rückstands mittels Röntgenpulverdiffraktometrie zeigten keine mikrokristallinen Phasen, sodass folglich keine Aussage über mögliche Zersetzungsprodukte möglich war.

Zusammenfassend kann $[\text{Pd}(\text{bdmg})_2]$ (**73**) als geringfügig flüchtige, im Feinvakuum allerdings unzersetzt sublimierbare Verbindung beschrieben werden. Aufgrund des nicht vorhandenen Schmelzpunkts und der zweistufigen Zersetzung, welche über einen Temperaturbereich von mehreren hundert Grad Celsius verläuft, kann jedoch nur schwer eine Anwendbarkeit in CVD- oder ALD-Prozessen diskutiert werden. Es gab keine Hinweise darauf, dass elementares Palladium als Zersetzungsprodukt erhalten wird. Folglich kann $[\text{Pd}(\text{bdmg})_2]$ (**73**) nicht als Alternative für bereits etablierte Präkursoren dienen, da etwa Cyclopentadienyl- und/oder Allyl-Komplexe bereits Nachweise über die definierte Abscheidung von elementarem Palladium brachten.

1.3.4.5 Beschreibung der Verbindung $[\text{Cu}(\text{bdmg})]_6$ (**75**)

Kupfer als Bestandteil mikroelektronischer Anwendungen wurde aufgrund von geringen Widerständen und hohen Stromdichten bereits in den 1990er Jahren diskutiert und von der IBM Corp. als Material in Computerchips eingeführt.^[180,181] Die Erzeugung dünner Kupferfilme erfolgte dabei über elektrochemische Methoden, welche aber nicht den Bedarf an immer dünner werdenden Schichten abdecken. Als alternativer Prozess wurden Methoden der ALD und CVD mit guten Ergebnissen untersucht.^[181] Abbildung 1.90 zeigt eine Auswahl der sehr vielseitigen Präkursoren, welche bereits in solchen Prozessen auf ihr Potential zur Abscheidung dünner kupferbasierter Schichten untersucht wurden.^[181] Im Fokus stehen dabei unter anderem die Komplexe mit Aminoalkoxid-Liganden (**A**) $[\text{Cu}(\text{dmae})_2]$, $[\text{Cu}(\text{dmap})_2]$ und $[\text{Cu}(\text{deap})_2]$,⁴⁴ durch die reine Kupferschichten aus der Gasphase bei 200–250 °C abgeschieden wurden, wobei die Präkursoren vorher bei unter 100 °C in die Gasphase überführt wurden.^[182,183] Auch klassische Kupfer-Amidinat- und -Guanidinat-Komplexe wurden in der Vergangenheit bereits in entsprechenden Abscheidungsprozessen beschrieben. Erste Untersuchungen gehen dabei auf GORDON und Mitarbeiter zurück, welche sich zunächst mit $[\text{Cu}(\text{bima})_2]$ (**B**)⁴⁵ beschäftigten, ein Jahr später aber in einer weiteren Publikation um zusätzliche Amidinat-Komplexe erweitert wurden (**B**).^[40,184] Die Verdampfungstemperatur wurde für $[\text{Cu}(\text{bima})_2]$ (**B**) mit $T = 95$ °C ($T_M = 65$ °C) bestimmt, die Zersetzungstemperatur mit $T_D = 280$ °C. Für die Abscheidung wurde Wasserstoff als Trägergas und Reduktionsmittel eingesetzt. BERRY und Mitarbeiter konnten zeigen, dass dieses Reaktivgas aufgrund nicht analog verlaufender Zerfallswege für entsprechende Guanidinat-Komplexe (**C**) nicht nötig war.^[185] Die Substanzklasse der Kupfer- β -diketonate (**E**)^[186] stellen luftstabile Verbindungen dar, welche bei Temperaturen von über 200 °C in der Gasphase zersetzbar sind. Die Einführung fluorierter Einheiten führte dabei zu einer

⁴⁴ dmae: dimethylaminoethoxid, dmap: dimethylamino-2-propoxid, deap: diethylamino-2-propoxid

⁴⁵ Die Bezeichnung wurde in Anlehnung an jene aus dieser Arbeit gewählt. In der Literatur wurden diese Liganden meist mit „R-amd“ oder „R-guan“ abgekürzt, wobei R der Substituenten an den Stickstoffatomen des Amidinat-Systems entspricht.

Erhöhung der Flüchtigkeit, aber auch zu einer erhöhten Zersetzungstemperatur. Durch ein geeignetes Design der Ligandenrückgrate dieser Präkursoren konnten Verdampfungstemperaturen von 85–204 °C und Zersetzungstemperaturen von 225–450 °C realisiert werden, sodass einige Vertreter zu Recht in einer potentiellen Anwendung in ALD- oder CVD-Prozessen diskutiert werden.

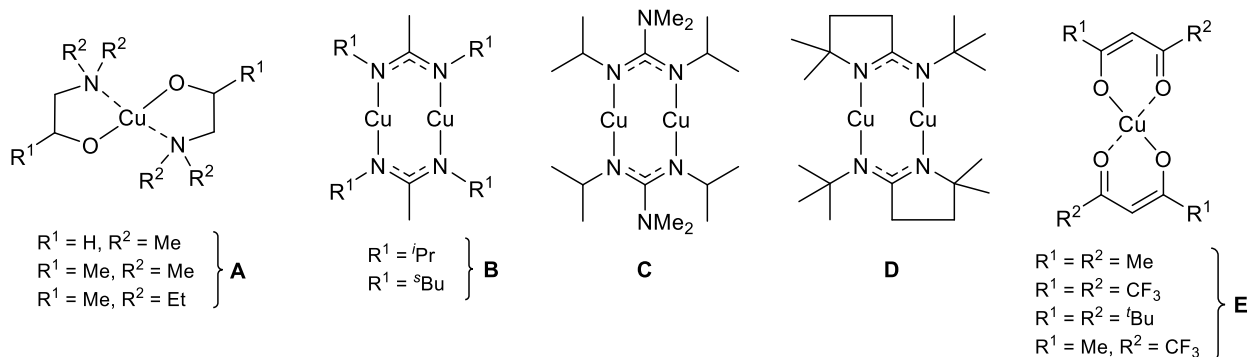
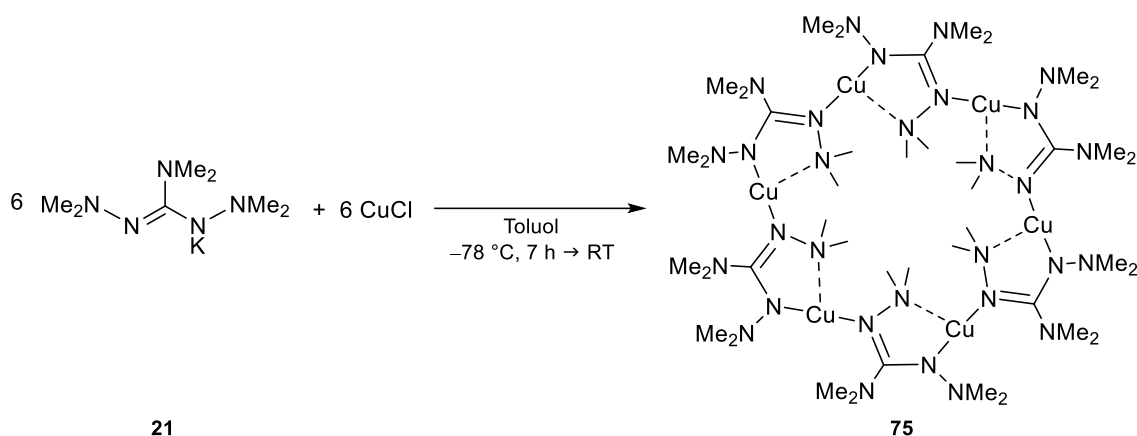


Abbildung 1.90: Bekannte kupferbasierte Präkursoren für die Anwendung in ALD- und/oder CVD-Prozessen. **A:** [Cu(dmae)₂], [Cu(dmap)₂], [Cu(deap)₂], **B:** Kupfer-Komplexe mit klassischen N-Organo-Amidinat-Liganden, **C:** Kupfer-Komplex mit klassischem N-Organo-Guanidinat-Liganden, **D:** Amidinat-Komplex, **E:** Kupfer-β-diketonate.

Im Rahmen dieser Arbeit war es möglich, über die Umsetzung äquimolarer Mengen von K(bdmg) (**21**) und CuCl den hexameren Kupfer(I)-Komplex [Cu(bdmg)]₆ (**75**) zu erhalten, dessen makrozyklische Anordnung sich anhand einer Einkristallstrukturanalyse offenbarte. Die Darstellung erfolgte gemäß Schema 1.51 bei –78 °C in Toluol zwecks Vermeidung der Reduktion des Metallatoms zu elementarem Kupfer. Nach einer Reaktionszeit von sieben Stunden bei –78 °C wurde die Suspension über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das »Hexan-Filtrat« wurde im Feinvakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit und anschließend in Diethylether aufgenommen. Nach erneuter Abtrennung darin unlöslicher Bestandteile mittels Filtration wurde die Zielverbindung nach Eintrocknen des Filtrates als kristalliner, blassgrüner Feststoff erhalten. Die Charakterisierung erfolgte mittels ¹H-NMR, ¹³C-NMR- und IR-Spektroskopie sowie EI(+)-Massenspektrometrie, Einkristallstrukturanalyse und TGA/SDTA.

Die Reaktion wurde auch mit von CuCl₂ als Edukt und zwei Äquivalenten an K(bdmg) (**21**) durchgeführt, wobei ebenfalls der hexamere Kupfer(I)-Komplex als Hauptprodukt analysenrein isoliert wurde. Lediglich die Ausbeute an **75** war unter der Wahl dieser Stöchiometrie erwartungsgemäß geringer. Die reduzierend wirkenden Hydrazin-Einheiten des Liganden vermögen demnach auch bei tiefen Temperaturen die Reduktion von Kupfer(II) zu Kupfer(I) zu bewirken. Die Bildung von elementarem Kupfer in Form eines schwarzen Feststoffs konnte dabei nicht beobachtet werden. Der Kupfer(I)-Komplex scheint der thermodynamisch stabilsten Form dieser Kombination von Ligand und Zentralatom zu entsprechen.



Schema 1.51: Darstellung von $[\text{Cu}(\text{bdmg})]_6$ (**75**). Die Zielverbindung wird auch bei Verwendung von CuCl_2 als Hauptprodukt unter Ausbeuteverlusten erhalten.

Im ^1H -NMR-Spektrum wurden zwei Signale bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{H}} = 2.94$ ppm und 2.44 ppm detektiert, welche ein Integralverhältnis von 1:2 aufweisen. Auch das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigte neben dem tieffeldverschobenen Signal des quartären Kohlenstoffatoms lediglich zwei Signale bei $\delta_{\text{C}} = 50.2$ ppm und 41.2 ppm. Folglich müssen dynamische Effekte in Lösung eine chemische Äquivalenz von zwei der drei NMe_2 -Einheiten bewirken. Die Beobachtungen können auf den verbrückend chelatisierend Liganden im Makrozyklus zurückgeführt werden, welcher im 1,3,4-Koordinationsmodus agiert. Dabei wechselt das anionische Stickstoffatom und das neutrale Stickstoffatom in Lösung ihre Funktion, wodurch diese chemisch äquivalent werden und das beschriebene ^1H -NMR-Spektrum resultiert. Dieser Effekt korreliert mit einem Wechsel der dativen Bindung des neutralen Stickstoffatoms zum benachbarten Kupferatom. Temperaturabhängige ^1H -NMR-Experimente bis 220 K zeigten noch keine Veränderungen dieses Effekts in Form von drei separaten Signalen mit gleichem Integralverhältnis.

In den EI(+)-massenspektrometrischen Untersuchungen konnte der Molekülionenpeak für den Makrozyklus $[\text{Cu}(\text{bdmg})]_6$ (**75**) nicht detektiert werden, was wegen des hohen Molekulargewichts von $M = 1414.81$ g/mol und der erwarteten Labilität der verbrückenden Bindungen zwischen den $[\text{Cu}(\text{bdmg})]$ -Einheiten den Erwartungen entspricht. In der Messung entsprach das hochaufgelöste Signal bei $m/z = 470.1705$ dem höchsten detektierten Masse zu Ladungsverhältnis. Die erhaltene Hochauflösung kann der Summenformel $\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{N}_{10}\text{Cu}_2$ zugeordnet werden (ber.: $m/z = 470.1716$). Dies entspricht der dimeren Einheit $[\text{Cu}(\text{bdmg})]_2$. Es ist nicht geklärt, ob es sich um das dinukleare Fragment des Makrozyklus handelt. Da die Untersuchungen aus der festen Phase heraus stattfanden liegt letztlich der Zerfall des Makrozyklus näher, jedoch ist es nicht ungewöhnlich, dass höhernukleare Festkörperstrukturen für den Übergang in die Gasphase ihren Koordinationsmodus ändern können. Dies wurde in dieser Arbeit am Beispiel des dinuklearen Cobalt-Komplexes $[\text{Co}_2(\text{tedmg})_4]$ (**39**) in Kapitel 1.3.2.2 bereits erörtert.

Geeignete Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Cu}(\text{bdmg})]_6$ (**75**) wurden aus einer toluolischen Lösung des Komplexes nach Lagerung bei -26 °C erhalten. Die Verbindung kristallisierte als Makrozyklus mit sechs Donor-Akzeptor-Einheiten $[\text{Cu}(\text{bdmg})]$ in Form blassgrüner Blöcke im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit enthält dabei zwei halbe Komplexeinheiten sowie ein Toluol-

Molekül. Abbildung 1.91 zeigt die erhaltene Molekülstruktur, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie eine vergrößerte [Cu(bdmg)]-Einheit. Für die Diskussion der Struktur wird sich lediglich auf diese Einheit bezogen, wobei deren Bindungslängen und -winkel kristallographisch identisch für alle analogen Einheiten im Komplex sind.

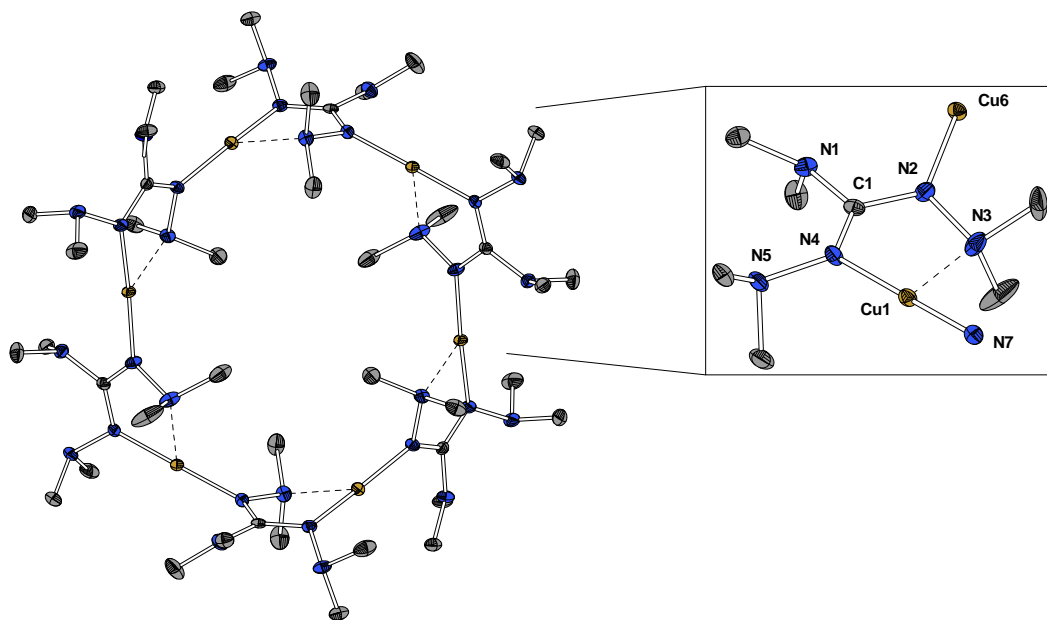


Abbildung 1.91: Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\text{bdmg})]_6$ (75) im Festkörper. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / °: Cu1-N3: 2.304(2), Cu1-N4: 1.896(3), Cu1-N7: 1.898(3), C1-N1: 1.404(4), C1-N2: 1.334(4), C1-N4: 1.332(4), N2-N3: 1.451(3), N4-N5: 1.451(4), N2-Cu6: 1.893(2), N3-Cu1-N4: 77.16(9), N3-Cu1-N7: 108.76(9), N4-Cu1-N7: 171.98(10), N2-Cu1-N4: 122.3(2), C1-N2-N3: 113.1(2), C5-N4-Cu1: 125.71(16), N1-C1-N4: 112.3(2), C1-N2-Cu6: 124.26(18), N3-N2-Cu6: 122.67(17).

Den Kupferatomen kann jeweils eine Koordinationszahl von drei zugeordnet werden, welche zum einen durch die chelatisierende 1,4-Koordination eines Liganden, zum anderen durch die Koordination des Iminstickstoffatoms einer benachbarten Ligandeneinheit realisiert wird. Dabei ist eine verzerrt trigonal planare Koordinationssphäre gegeben, deren Verzerrung durch eine Abwinklung der Einheiten bedingt ist, welche letztlich zur Ausbildung des Zyklus nötig ist. Der Bisswinkel N3-Cu1-N4 liegt bei etwa 77.2° . Der Winkel entlang der verbrückenden Atome N4-Cu1-N7 ist mit etwa 172.0° einer linearen Konfiguration sehr nahe. Die Bindung des Zentralatoms zum Iminstickstoffatom der nächsten Einheit ist mit etwa 1.89 Å deutlich kürzer, als jene dative Cu1-N3-Bindung innerhalb der Einheit mit etwa 2.30 Å. Dies verdeutlicht die starke Präferenz von d^{10} -Cu(I) zur Ausbildung starker linearer Achsen. Die Bindungen der Achse N4-Cu1-N7 entsprechen somit kovalentem Charakter. Die Umgebung des Iminstickstoffatoms lässt sich infolge der Koordination eines Zentralatoms der Nachbareinheit als trigonal planar beschreiben, was anhand der Winkel C1-N2-Cu6 ($\sim 124.3^\circ$), C1-N2-N3 ($\sim 113.1^\circ$) und N3-N2-Cu1 ($\sim 122.7^\circ$) deutlich wird. Innerhalb des Ligandrückgrats weist die kurze C-N-Bindung C1-N2 mit etwa 1.33 Å einen Doppelbindungscharakter auf, wohingegen die Bindungslängen N2-N3 und N4-N5 im Bereich typischer N-N-Einfachbindungen liegen.^[93]

In der Literatur werden strukturell verwandte Makrozyklen mit alternativen Zentralatomen beschrieben. Die untersuchten Ligandsysteme wurden ebenfalls auf Basis von *N,N*-Dimethylhydrazin dargestellt und eignen sich deshalb gut für einen Vergleich. GIBSON *et al.* beschrieben einen tetranuklearen Zyklus von AlMe_2 -Amidrazon-Einheiten (Abbildung 1.92).^[187,188] Über eine dazu analoge Syntheseführung gelangten ELSEGOOD und REDSHAW zu einem hexanuklearen Makrozyklus auf Basis von ZnEt -Einheiten (Abbildung 1.92).^[189] Typischerweise ist in diesen Komplexen die dative Bindung vom Zinkatom zum Iminstickstoffatom länger als bei $[\text{Cu}(\text{bdmg})]_6$ (**75**).

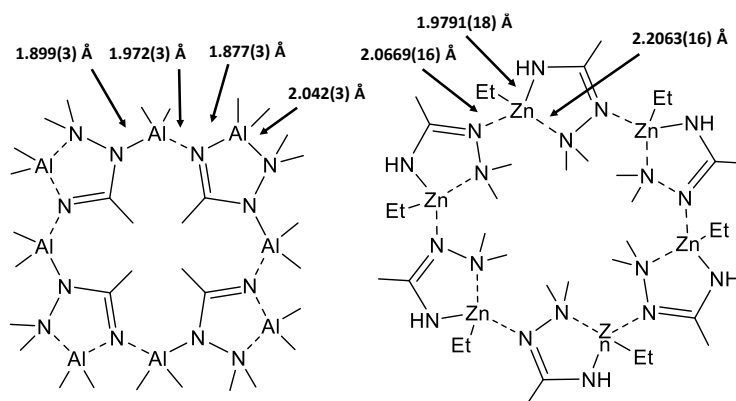


Abbildung 1.92: Literaturbekannte Makrozyklen auf Basis von *N,N*-Dimethylamidrazonat-Liganden.^[187–189]

In der eigenen Arbeitsgruppe wurde von SCHORN berichtet, dass ein Kupfer(II) Komplex $[\text{Cu}(\text{bdma})_2]$ aufgrund der Oxidation des Liganden nicht zugänglich war. Jedoch führte die Umsetzung von CuCl mit dem Neutral-liganden **5** in Ethanol zum Kupfer(I)-Komplex bzw. Addukt $[\text{CuCl}(\text{Hbdma})]$.^[80] In diesem wird analog zu den $[\text{Cu}(\text{bdmg})]$ -Einheiten eine verzerrt trigonal planare Anordnung um das Zentralatom realisiert, wobei der Chlorido-Ligand die Position des Iminstickstoffatoms einnimmt. Die Ausbildung höhernuklearer Verbindungen wird dadurch verhindert, dass der Ligand als protonierte Neutralverbindung vorliegt und das Proton infolge der Komplexbildung am Iminstickstoffatom lokalisiert ist. Die Ausbildung verbrückender Einheiten ist folglich nicht möglich. PULZ konnte mit alkylsubstituierten Triazenido-Verbindungen den dinuklearen Kupfer(I)-Komplex $[\text{Cu}(\text{dbt})]_2$ ⁴⁶ erhalten, welcher in Analogie zu den Koordinationsmodi der Verbindungen **B**, **C** und **D** (Abbildung 1.90) steht. Im Fall der Triazenido-Verbindungen ist diese Koordination vor allem der nicht vorhandenen Fähigkeit zur Ausbildung fünfgliedriger Ringsysteme geschuldet. Mit einem unymmetrischen, *N,N'*-dialkylsubstituierten Liganden wurde die Bildung des tetranuklearen Komplexes $[\text{Cu}(\text{mbt})]_4$ ⁴⁷ beobachtet, welcher einen zentralen, planaren Cu_4 -Ring aufweist.^[78] Abbildung 1.93 zeigt die drei beschriebenen Kupfer(I)-Komplexe.

⁴⁶ dbt: di-*tert*-butyltriazenido

⁴⁷ mbt: methyl-*tert*-butyltriazenido

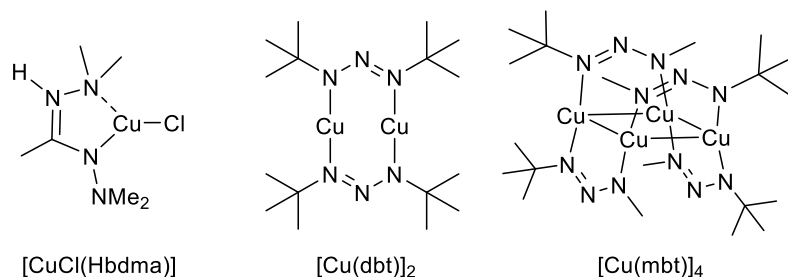


Abbildung 1.93: In der eigenen Arbeitsgruppe erhaltene, flüchtige Kupfer(I)-Komplexe auf Basis eines Amidinat-Liganden (links)^[80] und auf Basis von *N,N'*-dialkylsubstituierten Triazenido-Liganden^[78] (mittig und rechts).

Die erhaltene Verbindung $[\text{Cu}(\text{bdmg})]_6$ (**75**) wurde mittels TGA/SDTA im Hinblick auf ihre thermischen Eigenschaften untersucht. Dabei sei darauf hingewiesen, dass entgegen der meisten der hier in diesem Kapitel diskutierten hydrazinbasierten Komplexe keine Aufreinigung von **75** mittels Sublimation möglich war und erste Hinweise auf die thermischen Eigenschaften der Verbindung lieferte. Die Messkurven sind in Abbildung 1.94 gezeigt, Tabelle 1.31 fasst die ermittelten Kenngrößen zusammen. Abgebildet ist auch das Röntgenpulverdiffraktogramm des Rückstands aus der TGA. Der Abbau von $[\text{Cu}(\text{bdmg})]_6$ (**75**) erfolgt einstufig über einen einzigen Zersetzungsprozess, wobei der Masseverlust fast vollständig innerhalb eines engen Temperaturbereichs von etwa 50 °C realisiert wird. Der 3%-Abbau wurde bei $T = 175.1$ °C bestimmt, die maximale Abbau-geschwindigkeit wurde bei $T_{\text{MA}} = 222.7$ °C erreicht. Der Gesamtmasseabbau liegt bei 47.8%. In der SDTA-Kurve konnte kein Schmelzpunkt der Verbindung identifiziert werden, was mit optischen Beobachtungen übereinstimmt. Die Zersetzung konnte über die SDTA-Kurve mit $T_{\text{D}}(\text{Onset}) = 210.1$ °C in Form eines exothermen Signals bestimmt werden.

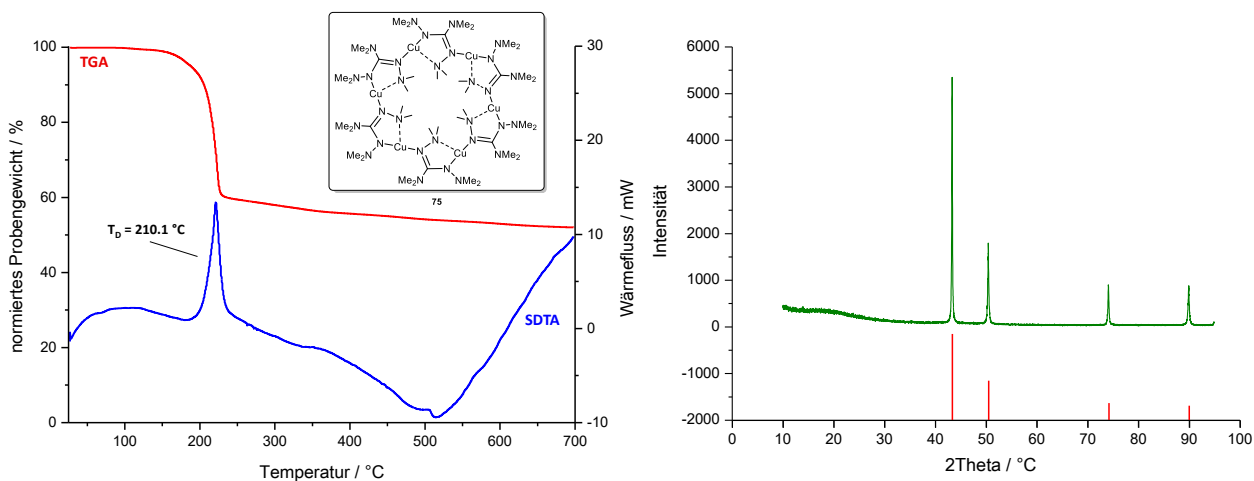


Abbildung 1.94: Links: TGA- (rot) und SDTA-Kurve (blau) von $[\text{Cu}(\text{bdmg})]_6$ (**75**) (25 °C → 700 °C, 10 K/min, N_2 : 30 mL/min). Rechts: RPD des Zersetzungsrückstands (grün) mit literaturbekannten^[190] Reflexlagen für elementares Kupfer (rot, kubisch: $Fm-3m$).

Tabelle 1.31: Kenngrößen aus TGA und SDTA für $[\text{Cu}(\text{bdmg})]_6$ (**75**, $\omega(\text{Cu}) = 27.0\%$).

3%-Abbau / °C	175.1
T_{MA} / °C	222.7
Gesamtmasseabbau / %	47.8
$T_{\text{M}}(\text{Onset})$ / °C	-
$T_{\text{D}}(\text{Onset})$ / °C	210.1
25 °C \rightarrow 700 °C, 10 K/min, N_2 : 30 mL/min.	

Die nicht vorhandene Flüchtigkeit von $[\text{Cu}(\text{bdmg})]_6$ (**75**) ist darauf zurückzuführen, dass sich die monomeren Einheiten infolge der Ausbildung von starken, kovalenten Bindungen zwischen zwei Ligandeneinheiten und einem Zentralatom nicht bilden können (vgl. Diskussion der Kristallstrukturanalyse). Dieser Befund sowie der ebenfalls nicht vorhandene Schmelzpunkt machen Verbindung **75** als Alternative zu etablierten ALD und/oder CVD-Präkursoren wenig interessant. Dennoch konnte durch Untersuchungen des aus der TGA erhaltenen Rückstands elementares Kupfer als Zersetzungsprodukt nachgewiesen werden. Dabei gelang nicht nur die reine Identifikation, sondern es lassen sich anhand der sehr scharfen und intensitätsstarken Signale im RPD auch Phasen hoher Kristallinität beschreiben. Nanokristalline Phasen würden zu einer Verbreiterung der Signale führen, was in dieser Arbeit teilweise für andere Verbindungen beobachtet wurde. Trotz dieser positiven Erkenntnis wird deutlich, dass es sich bei dem Rückstand keineswegs nur um elementares Kupfer handeln kann, da nur ein sehr geringer Gesamtmasseabbau von lediglich 47.8% vorliegt. Dies ist wesentlich weniger als für das Vorliegen von ausschließlich elementarem Kupfer erwartet wird. Der Zersetzungspunkt liegt in einem Bereich, in welchem auch literaturbekannte Präkursoren wie beispielsweise jene mit Aminoalkoxid- (**A**)^[182,183] oder - β -Diketonat-Liganden (**E**)^[186] einer Zersetzung unterliegen (vgl. Abbildung 1.90). Vielversprechend zeigt sich $[\text{Cu}(\text{bdmg})]_6$ (**75**) hinsichtlich der Art der Zersetzung, welche sehr definiert in einem engen Temperaturbereich abläuft. Mit einer entsprechenden Prozessführung, bei welcher der Präkursor in gelöster Form in den Reaktor gebracht wird, könnte diese Verbindung als Alternative zu etablierten Verbindungen weiter untersucht werden.

1.3.4.6 Beschreibung der Verbindungen [Zn(bdmg)₂] (76) und [Zn(datg)₂] (77)

Ein hochaufgelöstes Massenspektrum sowie die Einkristallstrukturanalyse der Verbindung [Zn(bdmg)₂] (76) wurde in der eigenen Bachelorarbeit^[89] unter der Leitung von SCHLECHTER erstmalig diskutiert. Für [Zn(datg)₂] (77) wurde die Einkristallstrukturanalyse in der Bachelorarbeit von MÜLLER^[191], welche ebenfalls unter der Leitung von SCHLECHTER angefertigt wurde, durchgeführt. Weitere analytische Daten der Verbindungen wurden aufgrund einer nicht realisierten analysenreinen Isolierung der Komplexe in diesen Arbeiten nicht erhalten. Im Hinblick auf eine Vervollständigung der analytischen Daten und mit dem Ziel thermischer Untersuchungen wurden die beiden Komplexe über eine optimierte Syntheseführung in der vorliegenden Arbeit erneut dargestellt, vollständig charakterisiert und thermisch untersucht.

Dünne, zinkbasierte Schichten von beispielsweise ZnO weisen ein breites Anwendungsspektrum auf, welches sich über die Verwendung in Solarzellen^[192,193], in elektronischen Bauteilen für akustische Oberflächenwellen^[194], in Gassensoren^[195] oder in Anwendungen der Photolumineszenz erstreckt^[196]. Ausgewählte, bereits untersuchte Systeme zur Abscheidung von ZnO-Schichten sind [Zn(OAc)₂] (A)^[197], [Zn(acac)₂] (B)^[198] und [Zn(hfa)₂(OH)₂] (C)^[199] (Abbildung 1.95). Auch die Abscheidung von elementarem Zink ausgehend von den Präkursoren ZnMe₂ und ZnEt₂ (D)^[199] oder den Verbindungen des Typs Zn(NR₂)₂ mit R = Et, ⁱPr, ^tBu (E)^[200] wurden beschrieben. Auch die Abscheidung dünner Phasen der Form Zn₃N₂ über MOCVD-Techniken wurde ausgehend von Zn(hmds)₂ (E) und Ammoniak als Träger- bzw. Reaktivgas diskutiert.^[201] Ferner wurden Zink-Komplexe auf Basis des in dieser Arbeit ebenfalls diskutierten, klassischen *N*-Organo-substituierten Amidinats [Zn(bima)₂] (F) zur mikrowelleninduzierten Erzeugung von Zink-Nanopartikeln beschrieben.^[202]

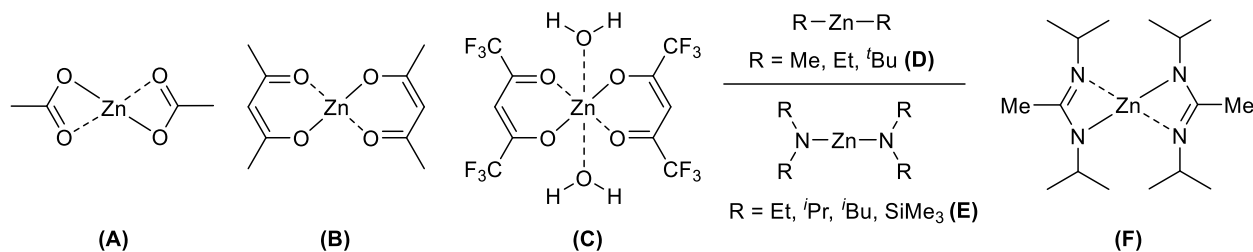
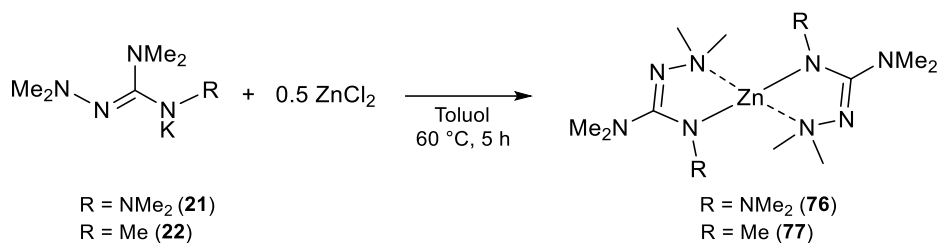


Abbildung 1.95: Bekannte zinkbasierte Präkursoren für die Anwendung in ALD- und/oder CVD-Prozessen. **A:** [Zn(OAc)₂], **B:** [Zn(acac)₂], **C:** [Zn(hfa)₂(OH)₂], **D:** ZnMe₂ und ZnEt₂, **E:** Zn(NR₂)₂ mit R = Et, ⁱPr, ^tBu, SiMe₃, **F:** [Zn(bima)₂].

Die beiden hydrazinbasierten Guanidinat-Komplexe [Zn(bdmg)₂] (76) und [Zn(datg)₂] (77) wurden gemäß Schema 1.52 über die Umsetzung der entsprechenden Kaliumverbindung (21 oder 22) mit einem halben Äquivalent ZnCl₂ in Toluol erhalten. Nach einer Reaktionszeit von fünf Stunden konnten die Zielverbindungen nach Aufarbeitung aus dem eingedampften *n*-Hexan-Filtrat mittels Sublimation im Feinvakuum bei 70 °C (76) bzw. 45 °C (77) analysenrein isoliert werden. Beide Verbindungen sind derart flüchtig, dass sie sich unter geringem Ausbeuteverlust auch direkt aus den eingedampften Reaktionsgemischen isolieren lassen. Die Ausbeuten lagen für [Zn(bdmg)₂] (76) bei 75% und für [Zn(datg)₂] (77) bei 29%. Die wesentlich schlechtere Ausbeute von 77 lässt sich über die verunreinigte Kaliumverbindung K(datg) (22) erklären, welche in Kapitel 1.3.1.2 diskutiert wurde. Die erhaltenen Komplexe wurden mittels ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und IR-Spektroskopie sowie EI(+)-Massenspektrometrie, Elementaranalyse und TGA/SDTA charakterisiert. Die in der eigenen

Bachelorarbeit^[89] erhaltene Kristallstruktur von $[\text{Zn}(\text{bdmg})_2]$ (**76**) wird der Vollständigkeit halber in diesem Kapitel diskutiert und mit der Struktur von $[\text{Zn}(\text{datg})_2]$ (**77**) aus der Bachelorarbeit^[191] von MÜLLER verglichen.



Schema 1.52: Darstellung von $[\text{Zn}(\text{bdmg})_2]$ (**76**) und $[\text{Zn}(\text{datg})_2]$ (**77**).

Im ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Zn}(\text{bdmg})_2]$ (**76**) wurden in C_6D_6 vier Signale bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{H}} = 2.98, 2.48, 2.39$ und 2.37 ppm in einem Verhältnis von 2:1:2:1 detektiert. Dabei zeigte sich, dass die Methylgruppen einer NMe_2 -Einheit (**2**) infolge der Komplexbildung zu zwei grundliniengetrennten Signalen gleicher Intensität aufspalten. Das Signal bei $\delta_{\text{H}} = 2.39$ ppm (**1**) erscheint bei einer Messtemperatur von 300 K leicht verbreitert, was auf dynamische Effekte hindeutet. Im erhaltenen ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Zn}(\text{datg})_2]$ (**77**) wurden drei Signale bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{H}} = 3.12, 2.72$ und 2.38 ppm in einem Verhältnis von 1:2:2 detektiert. Dabei zeigt sich im Gegensatz zu Komplex **76**, dass keine Aufspaltung einer NMe_2 -Einheit infolge der Komplexbildung beobachtet wird. Jedoch wurde auch im Spektrum von **77** das Signal bei $\delta_{\text{H}} = 2.38$ ppm leicht verbreitert detektiert, was ebenfalls auf einen dynamischen Effekt hinweist und wahrscheinlich in beiden Komplexen an derselben NMe_2 -Einheit auftritt. Um Einblicke in diese Effekte zu erhalten, wurden temperaturabhängige ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen von 300–200 K durchgeführt. Die erhaltenen Spektren für $[\text{Zn}(\text{bdmg})_2]$ (**76**) sind in Abbildung 1.96 gezeigt.

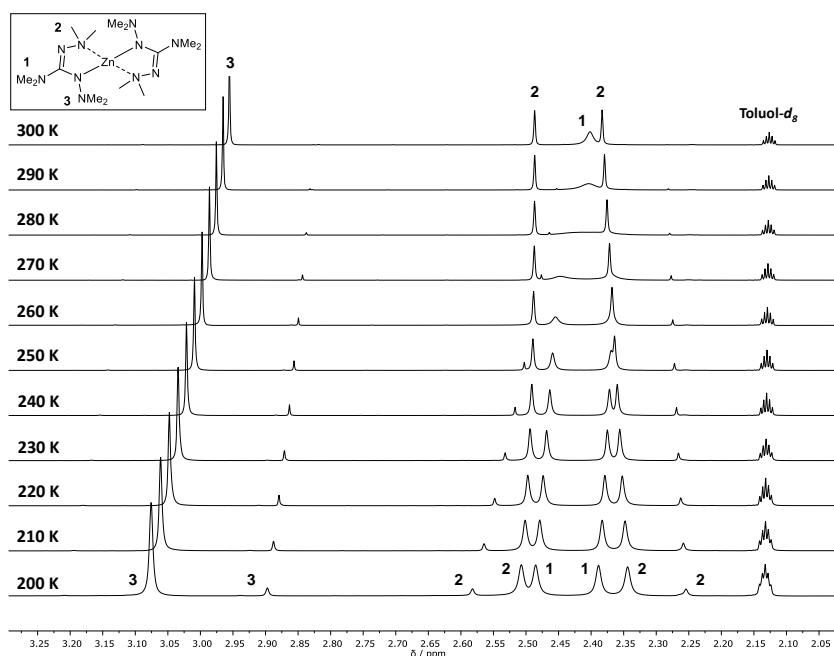


Abbildung 1.96: Temperaturabhängige ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen von $[\text{Zn}(\text{bdmg})_2]$ (**76**) ($\text{Toluol}-d_8$, 500.1 MHz, 300 K \rightarrow 200 K).

[Zn(bdmg)₂] (**76**) lieferte in Toluol-*d*₈ bei 300 K ein Spektrum mit drei scharfen Signalen in einem Verhältnis von 2:1:1 und ein weiteres mit einem Verhältnis von zwei, welches leicht verbreitert in Erscheinung trat. Das am weitesten tieffeldverschobene Signal (**3**) kann der *N*-Amino-gebundenen NMe₂-Gruppe zugeordnet werden, welche nicht am Iminstickstoffatom lokalisiert ist. Diese Gruppe ist frei drehbar und erfährt auch bei sinkender Messtemperatur nur eine geringfügige, vernachlässigbare Aufspaltung. Die beiden Signale der Methyl-Gruppen (**2**) sind der endozyklischen NMe₂-Einheit zuzuordnen. Diese Gruppe liegt im Komplex derart vor, dass die Methyl-Gruppen keine chemische Äquivalenz aufweisen. Das Aufspaltungsmuster ändert sich bei tiefen Temperaturen nicht nennenswert. Das breite Signal bei 300 K (**1**) entspricht der NMe₂-Gruppe am quartären Kohlenstoffatom, welche bereits bei 300 K dynamischen Prozessen unterliegt und hin zu tiefen Temperaturen bis 200 K zu zwei Singulettis gleicher Intensität aufspaltet. Dies ist eine direkte Folge der eingeschränkten Rotationsmöglichkeit dieser Gruppe um die C-N-Bindung infolge der niedrigeren Temperatur.

Die für den Komplex [Zn(datg)₂] (**77**) durchgeführten, temperaturabhängigen ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen sind in Abbildung 1.97 aufgeführt. Das am weitesten tieffeldverschobene Signal (**3**) mit der geringeren Intensität ist der *N*-Amino-gebundenen Methyl-Gruppe zuzuordnen, welche sich in ihrer Gestalt auch bei tiefen Temperaturen nicht verändert. Das Signal **2** kann der endozyklischen NMe₂-Gruppe zugeordnet werden und bleibt bei abnehmender Messtemperatur ebenfalls unverändert. Verglichen mit [Zn(bdmg)₂] (**76**) erfahren die Methyl-Gruppen dieser Einheit keine Aufspaltung in zwei separate Signale, was auf eine symmetrischere Koordination der Liganden um das Zentralatom schließen lässt. Das am weitesten hochfeldverschobene Signal (**1**) kann analog zu **76** der NMe₂-Gruppe am quartären Kohlenstoffatom zugeordnet werden. Mit abnehmender Temperatur spaltet dieses Signal aufgrund einer eingeschränkten Rotation um die C-N-Bindung zu zwei separaten Singulettis gleicher Intensitäten auf.

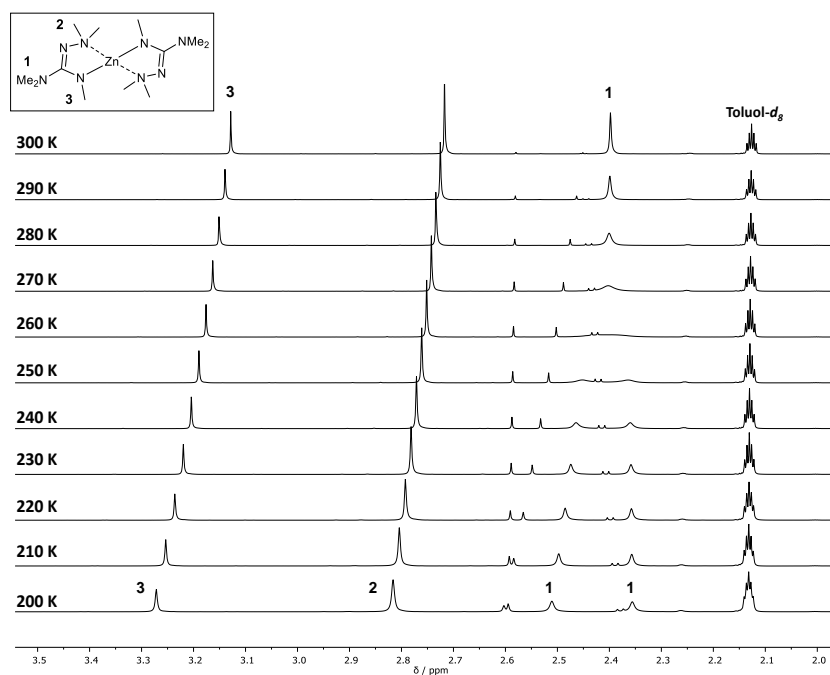


Abbildung 1.97: Temperaturabhängige ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen von [Zn(datg)₂] (**77**) (Toluol-*d*₈, 500.1 MHz, 300 K → 200 K).

Die Verbindungen $[\text{Zn}(\text{bdmg})_2]$ (**76**) und $[\text{Zn}(\text{datg})_2]$ (**77**) wurden mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht, wobei geeignete Kristalle von $[\text{Zn}(\text{bdmg})_2]$ (**76**) durch Eindampfen einer *n*-Hexan-Lösung des Komplexes im Feinvakuum erhalten wurden. Komplex **76** kristallisierte dabei in Form farbloser Blöcke im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Im Fall von $[\text{Zn}(\text{datg})_2]$ (**77**) wurden geeignete Kristalle in Form farbloser Blöcke durch Lagerung einer THF-Lösung des Komplexes bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Verbindung **77** kristallisierte im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Pccn$ mit einem halben Komplexmolekül in der asymmetrischen Einheit und vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Strukturen sind in Abbildung 1.98 gezeigt, wobei in Tabelle 1.32 ausgewählte Bindungslängen und -winkel gegenübergestellt sind.

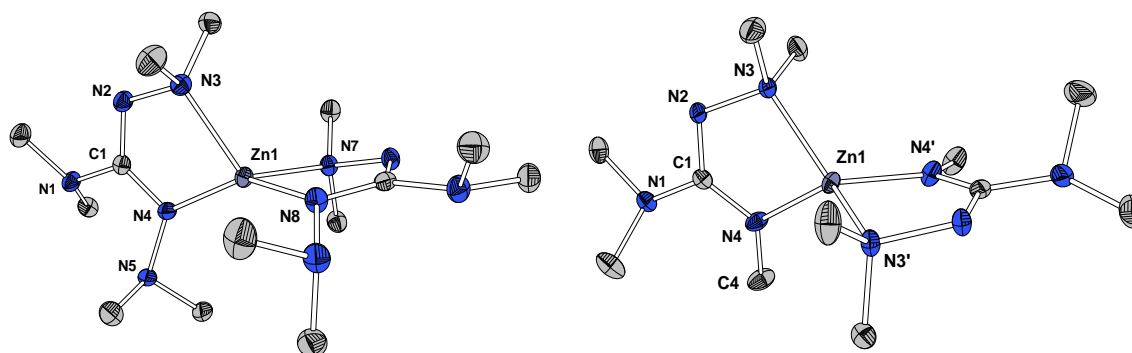


Abbildung 1.98: Molekülstrukturen von $[\text{Zn}(\text{bdmg})_2]$ (**76**, links) und $[\text{Zn}(\text{datg})_2]$ (**77**, rechts). Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Tabelle 1.32: Bindungslängen und -winkel für $[\text{Zn}(\text{bdmg})_2]$ (**76**) und $[\text{Zn}(\text{datg})_2]$ (**77**).

	$[\text{Zn}(\text{bdmg})_2]$ / Å	$[\text{Zn}(\text{datg})_2]$ / Å		$[\text{Zn}(\text{bdmg})_2]$ / °	$[\text{Zn}(\text{datg})_2]$ / °
Zn1-N3	2.1180(14)	2.0741(10)	N3-Zn1-N4	80.99(5)	82.30(4)
Zn1-N4	1.9463(13)	1.9255(10)	N3-Zn1-N8/N3'	118.73(6)	124.30(6)
C1-N1	1.3947(21)	1.4156(17)	N3-Zn1-N7/N4'	116.13(5)	119.18(4)
C1-N2	1.3140(21)	1.3198(16)	N4-Zn1-N8/N3'	142.19(6)	119.18(4)
C1-N4	1.3561(21)	1.3454(16)	N2-C1-N4	124.07(15)	124.66(11)
N2-N3	1.4702(20)	1.4719(14)	C1-N2-N3	112.21(13)	111.26(9)
N4-N5/C4	1.4419(19)	1.4542(18)	C1-N4-N5/C4	115.00(13)	122.08(11)
			$\angle(\text{E1-E2})$	84.17	80.36

E1: Ebene N3-Zn1-N4, E2: Ebene N7-Zn1-N8 bzw. N3'-Zn1-N8'.

In den beiden Komplexen **76** und **77** ist das Zinkatom jeweils verzerrt tetraedisch von zwei chelatisierenden Guanidinat-Liganden koordiniert. Die Ebenen, welche die koordinierenden Stickstoffatome mit dem Zentralatom bilden stehen in einem Winkel von etwa 84.2° (**76**) und 80.4° (**77**) zueinander und verdeutlichen eine mäßige Verzerrung des Polyeders. $[\text{Zn}(\text{datg})_2]$ (**77**) zeigt eine größere Annäherung an die ideale Konfiguration, was durch den geringeren sterischen Anspruch der Methyl-Gruppe gegenüber der NMe_2 -Gruppe am N4- bzw. am N7-Atom bedingt ist. Im Allgemeinen scheint $[\text{Zn}(\text{datg})_2]$ (**77**) eine höhere Symmetrie im Kristallverbund realisieren zu können, da ein Kristallsystem höherer Symmetrie (orthorhombisch) für **77** gefunden wurde, wohingegen $[\text{Zn}(\text{bdmg})_2]$ (**76**) im triklinen Kristallsystem kristallisierte. Die jeweiligen Bisswinkel der Liganden sind mit etwa 81.0° für **76** und etwa 82.3° für **77** nahezu gleich groß. Die Bindungslängen zweier koordinierender

Stickstoffatome einer Ligandeneinheit weisen analog zu anderen Komplexen in diesem Kapitel unterschiedlich lange Bindung zum Zentralatom auf. Es lässt sich eine längere Bindung mit dativem Charakter für Zn1-N3 bzw. Zn1-N8/N3' mit jeweils etwa 2.12 Å (**76**) und 2.07 Å (**77**) und eine im Vergleich dazu kürzere mit kovalentem Charakter für Zn1-N4 bzw. Zn1-N7/N4' mit etwa 1.95 Å (**76**) und 1.93 Å (**77**) beschreiben. Die Bindungslängen zum Zentralatom in [Zn(bdmg)₂] (**76**) sind etwas länger als in [Zn(datg)₂] (**77**), wobei dies wiederum durch den höheren sterischen Anspruch der Substitution am N4- bzw. am N7-Atom bedingt ist. Nennenswert ist der Unterschied der Bindungslängen zwischen C1 und N1, welche für **77** etwas länger (~1.42 Å) ist als für **76** (~1.39 Å). Aufgrund der ansonsten analogen Struktur kann dies ebenfalls durch die genannte Substitution bedingt sein. Dadurch wird über einen +I-Effekt Elektronendichte in die CN₃-Einheit des Ligandenrückgrats doniert und eine leichte Verlängerung der C1-N1-Bindung bewirkt. Interessant sind in beiden Strukturen auch die in Bezug auf Literaturdaten deutlich verlängerten endozyklischen Bindungen N2-N3, welche mit etwa 1.47 Å für beide Komplexe deutlich länger als gewöhnliche N-N-Einfachbindungen dieser Art sind.^[93] Dies mag eine gute Voraussetzung für die potentielle Anwendbarkeit dieser beiden Verbindungen in ALD- und/oder CVD-Prozessen sein, da im Molekül eine Sollbruchstelle vorliegt und ein thermischer Zerfall bevorzugt an dieser Stelle eintreten sollte. Der Vergleich der beiden Strukturen mit der von SCHORN erhaltenen Struktur des Amidinat-Komplexes [Zn(bdma)₂]⁴⁸ zeigt keine signifikanten Unterschiede. Lediglich die beschriebene Verlängerung der N-N-Einfachbindung ist in [Zn(bdma)₂] mit etwa 1.48 Å noch etwas ausgeprägter und weist somit auf eine erhöhte thermische Instabilität hin.

Die Komplexe [Zn(bdmg)₂] (**76**) und [Zn(datg)₂] (**77**) wurden mittels TGA/SDTA im Hinblick auf ihre thermischen Eigenschaften untersucht. Die erhaltenen Kurven sind in Abbildung 1.99 gezeigt, wobei Tabelle 1.33 die dazugehörigen Kenngrößen zusammenfasst.

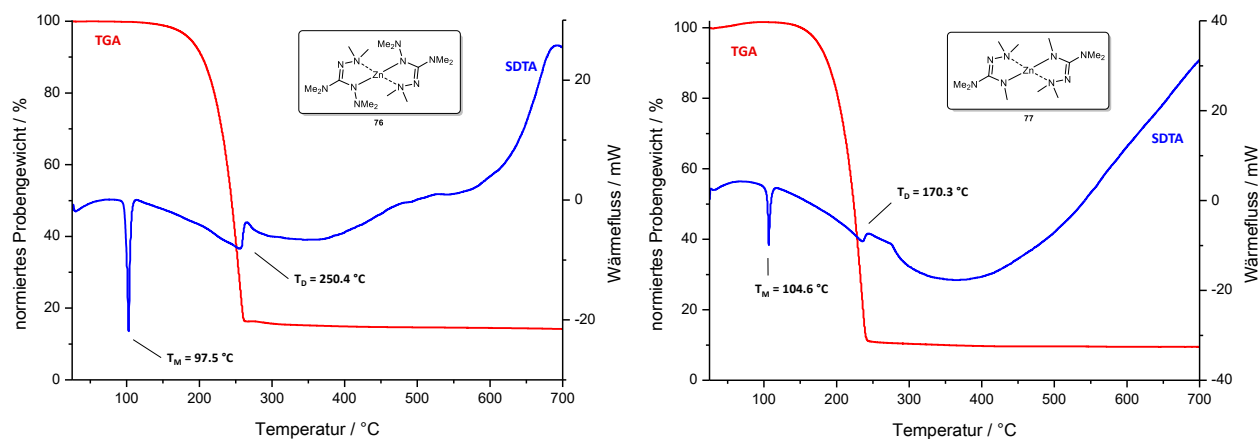


Abbildung 1.99: TGA- (rot) und SDTA-Kurve (blau) von [Zn(bdmg)₂] (**76**, links) und von [Zn(datg)₂] (**77**, rechts) (25 °C → 700 °C, 10 K/min, N₂: 30 mL/min).

⁴⁸ Raumgruppe: *Pnmb*, Gitterkonstanten: *a* = 10.0777(7) Å, *b* = 10.7335(6) Å, *c* = 16.8127(12) Å, *a* = *β* = *γ* = 90°.

Tabelle 1.33: Kenngrößen aus TGA und SDTA für $[\text{Zn}(\text{bdmg})_2]$ (**76**, $\omega(\text{Zn}) = 16.0\%$) und $[\text{Zn}(\text{datg})_2]$ (**77**, $\omega(\text{Zn}) = 18.6\%$).

	$[\text{Zn}(\text{bdmg})_2]$ (76)	$[\text{Zn}(\text{datg})_2]$ (77)
3%-Abbau / °C	175.1	143.9
max. Abbaugeschwindigkeit / °C	249.9	223.6
Gesamtmasseabbau / %	85.2	97.5
$T_{\text{M}}(\text{Onset})$ / °C	99.1	104.6
$T_{\text{D}}(\text{Onset})$ / °C	215.0	169.3

25 °C → 700 °C, 10 K/min, N_2 : 30 mL/min.

Beide Komplexe weisen einen einstufigen Abbau auf, welchem lediglich ein definierter Prozess über die erste Ableitung der TGA-Kurve zugeordnet werden konnte. liegt. Der 3%-Abbau wurde für $[\text{Zn}(\text{bdmg})_2]$ (**76**) bei $T = 175.1$ °C und für $[\text{Zn}(\text{datg})_2]$ (**77**) mit $T = 143.9$ °C bestimmt. Für beide Verbindungen konnte in der SDTA-Kurve ein Schmelzpunkt bei 99.1 °C (**76**) und 104.6 °C (**77**) bestimmt werden, welcher optisch bestätigt wurde. Wie bereits in Kapitel 1.3.2 für vergleichbare Cobalt-Komplexe mit hydrazinbasierten Liganden beschrieben, zeigte sich ein Zusammenhang zwischen dem Schmelzpunkt und der Molekül- sowie der Festkörpersymmetrie. $[\text{Zn}(\text{datg})_2]$ (**77**) weist mit 351.81 g/mol ein um 57.08 g/mol geringeres Molekulargewicht auf als $[\text{Zn}(\text{bdmg})_2]$ (**76**) mit 409.89 g/mol und verfügt dennoch nicht über den niedrigeren Schmelzpunkt. Dieser Befund ist über die Gitterenergie im kristallinen Zustand beider Verbindungen erklärbar. $[\text{Zn}(\text{datg})_2]$ (**77**) kristallisierte in einem Kristallsystem höherer Symmetrie (orthorhombisch) im Vergleich zu $[\text{Zn}(\text{bdmg})_2]$ (**76**) (triklin). Der Masseabbau tritt für $[\text{Zn}(\text{datg})_2]$ (**77**) mit $T_{\text{D}} = 169.3$ °C jedoch wesentlich früher ein, als für $[\text{Zn}(\text{bdmg})_2]$ (**76**) mit $T_{\text{D}} = 215.0$ °C. Für beide Verbindungen wurde zunächst ein endothermer SDTA-Kurvenverlauf für den Masseverlust detektiert, was auf eine Verdampfung hinweist. Diese geht dann in eine Zersetzung über, was anhand des exothermen Signals erkennbar ist. Der jeweils sehr hohe Gesamtmasseabbau von $[\text{Zn}(\text{datg})_2]$ (**77**) mit 97.5% und von $[\text{Zn}(\text{bdmg})_2]$ (**76**) mit 85.2% bekräftigt die Vermutung von sich überlagernden Zersetzungs- und Verdampfungsprozessen. Aufgrund des jeweils hohen Gesamtmasseabbaus konnten keine Rückstände zur Bestimmung etwaiger mikrokristalliner Phasen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie erhalten werden.

Die beiden Guanidinat-Komplexe $[\text{Zn}(\text{bdmg})_2]$ (**76**) und $[\text{Zn}(\text{datg})_2]$ (**77**) weisen eine gute Zugänglichkeit und eine leichte analysenreine Isolierbarkeit auf. Durch ihre niedrigen Schmelzpunkte von etwa 100 °C verfügen beide Verbindungen über ein größeres Temperaturfenster für eine Verdampfung. Beide Komplexe weisen einen definierten, einstufigen Abbau bei Temperaturen unter 250 °C auf. Die Verbindungen können daher in diesem Zusammenhang klar mit etablierten Präkursoren auf Basis von Acetylacetonat-Derivaten (**B**, **C**) oder mit Komplexen auf Basis klassischer *N*-Organo-Amidinat-Liganden (**F**) konkurrieren. Dialkyl-Zink-Verbindungen (**D**, **E**) weisen zwar eine noch höhere Flüchtigkeit auf, sind jedoch wesentlich schwerer handhabbar und schlechter lagerbar.

1.3.5 Beschreibung flüchtiger Seltenerdmetall-Komplexe mit *N*-Amino- und *N*-Organo-Amidinat- und -Guanidinat-Liganden

In diesem Kapitel werden flüchtige, dreiwertige, homoleptische Verbindungen der Seltenerdmetalle Yttrium und Cer mit Amidinat- und Guanidinat-Liganden diskutiert. Die Komplexierung von Yttrium(III) gelang mit einem *N*-Amino-substituierten, hydrazinbasierten Guanidinat-Liganden zum $[Y(bdmg)_3]$ (**78**) sowie mit dem hydrazinbasierten, phosphorhaltigen Amidinat-Liganden zum $[Y(dmdpa)_3]$ (**79**). Beide Verbindungen wurden mit dem literaturbekannten, klassischen *N*-Organo-Guanidinat-Komplex $[Y(bidmg)_3]$ (**80**), welcher keine Stickstoff-Stickstoff-Einfachbindungen aufweist, in ihren thermischen Eigenschaften verglichen. Die Komplexierung von Cer(III) konnte sowohl mit einem hydrazinbasierten *N*-Amino-Guanidinat-Liganden unter Erhalt von $[Ce(bdmg)_3]$ (**81**) als auch mit einem klassischen *N*-Organo-Guanidinat-Liganden unter Erhalt von $[Ce(bidmg)_3]$ (**82**) realisiert werden. Auch diese Verbindungen wurden auf ihre thermischen Eigenschaften untersucht, wobei für den klassischen Komplex **82** zusätzliche Untersuchungen zu etwaigen Zersetzungsprodukten erfolgten.

1.3.5.1 Beschreibung der Yttrium-Komplexe $[Y(bdmg)_3]$ (**78**) und $[Y(dmdpa)_3]$ (**79**)

Bei yttriumhaltigen Dünnschichten stehen vor allem die entsprechenden Oxide im Fokus der Forschung. Diese Beschichtungen zeichnen sich als thermisch stabil und korrosionsbeständig aus.^[203] Die wahrscheinlich prominenteste und am weitesten verbreitete Verbindung des Yttriums ist der Hochtemperatur-Supraleiter Yttrium-Barium-Kupferoxid ($YBa_2Cu_3O_{7-x}$).⁴⁹ Während die klassische Synthese über Hochtemperaturreaktionen ausgehend von Yttrium- und Kupferoxid sowie Bariumnitrat unter Einleitung von Sauerstoff erfolgt^[204], werden zunehmend auch Prozesse zur Abscheidung dünner Filme dieses Materials aus der Gasphase untersucht. BERRY *et al.* beschrieben die erste MOCVD-basierte Abscheidung entsprechender Dünnschichten ausgehend von $[Y(thd)_3]$ (**A**)⁵⁰, $[Ba(thd)_2]$ und $[Cu(OAc)_2]$.^[205] Neben diesem Yttrium-Präkursor wurde auch $[Y(acac)_3]$ (**B**) zur Erzeugung des Supraleiters untersucht.^[206] Komplexe der Seltenerdmetalle auf Basis klassischer *N*-Organo-Amidinat-Liganden wurden für Lanthan(III) von GORDON und Mitarbeitern im Jahr 2003 erstmalig beschrieben.^[40] Der klassische *N*-Organo-Guanidinat-Komplex $[Y(bidmg)_3]$ (**C**) wurde hingegen im Jahr 2008 von DEVI und Mitarbeitern zur Abscheidung von Y_2O_3 unter Verwendung von Sauerstoff als Reaktivgas diskutiert.^[203] Ausgehend von $[Y(Cp)_3]$ (**D**) realisierten NIINISTÖ *et al.* die Abscheidung oxidischer Schichten mit Wasser als Sauerstoffquelle.^[207] Für Lanthan wurde auch eine Abscheidung des entsprechenden Oxids ausgehend von $La(hmds)_3$ beschrieben, für welchen es in der Literatur aber kein Analogon des Yttriums in Bezug auf einen untersuchten Präkursor gibt.^[208] Abbildung 1.100 fasst die genannten Yttrium-Präkursoren zusammen, welche bereits auf ihre thermischen Eigenschaften bzw. auf eine potentielle Anwendung in ALD- und/oder CVD-Prozessen untersucht wurden.

⁴⁹ Andere Bezeichnungen für $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ sind Y123, 123-Oxid, YBCO oder auch $YBaCuO$. Unter einem Hochtemperatur-Supraleiter werden Verbindungen verstanden, welche eine Sprungtemperatur oberhalb des Siedepunkts von flüssigem Stickstoff besitzen (hier: $T_C = 92\text{ K}$).

⁵⁰ thd: 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandion

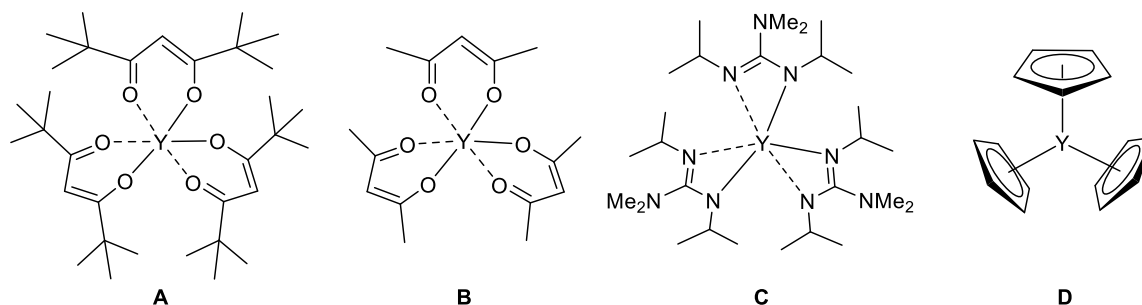
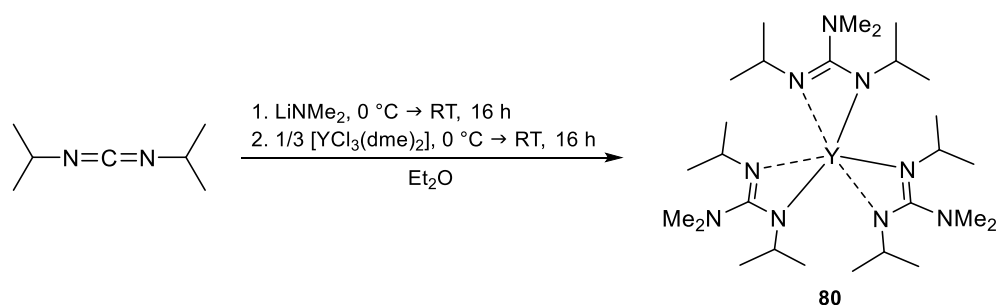


Abbildung 1.100: Bekannte yttriumbasierte Präkursoren für die Anwendung in ALD- und/oder CVD-Prozessen. **A:** $[Y(thd)_3]$, **B:** $[Y(acac)_3]$, **C:** $[Y(bidmg)_3]$, **D:** $[Y(Cp)_3]$.

Der Komplex $[Y(bidmg)_3]$ (**80**)⁵¹ wurde gemäß Schema 1.53 entsprechend der Literatur zum Vergleich der in diesem Kapitel diskutierten hydrazinbasierten Komplexe synthetisiert.^[203] Dabei wurde $LiNMe_2$ in Diethylether bei 0 °C mit *N,N'*-Di-*iso*-propylcarbodiimid versetzt und die *in situ* generierte Lithiumverbindung mit $[YCl_3(dme)_2]$ ⁵² in einer Salzeliminierungsreaktion weiter umgesetzt. Nach Aufarbeitung konnte die Zielverbindung mittels Sublimation im Feinvakuum bei 120 °C analysenrein isoliert werden. Die erhaltenen analytischen Daten stimmten mit den Literaturdaten überein.^[203] Trotz bereits vorhandener Literaturdaten wurde $[Y(bidmg)_3]$ (**80**) mittels TGA/SDTA untersucht, was eine bessere Vergleichbarkeit mit den hydrazinbasierten Komplexen aufgrund der unterschiedlichen Messgeräte und -techniken gewährleisten sollte. Die Diskussion dieser Untersuchungen erfolgt gemeinsam mit jenen der hydrazinbasierten Komplexe.



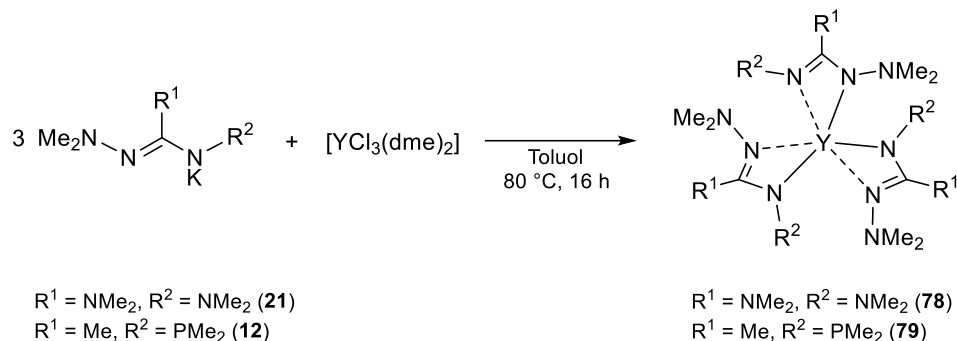
Schema 1.53: Darstellung der literaturbekannten Verbindung $[Y(bidmg)_3]$ (**80**).^[203]

Entsprechend Schema 1.54 wurden die beiden Amidinat-Verbindungen $[Y(bdmg)_3]$ (**78**) und $[Y(dmdpa)_3]$ (**79**) über die Umsetzung der jeweiligen Kaliumverbindung (**21** und **12**) mit $[YCl_3(dme)_2]$ in Toluol erhalten. Nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden konnten beide Komplexe nach der Aufarbeitung mittels Sublimation im Feinvakuum bei 60 °C als farblose Feststoffe erhalten werden. $[Y(bdmg)_3]$ (**78**) wurde mit einer Ausbeute von 26% erhalten, während die Ausbeute von $[Y(dmdpa)_3]$ (**79**) lediglich 10% betrug. Die Charakterisierung der Verbindungen erfolgte in beiden Fällen mittels 1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie sowie mittels Elementaranalyse, EI(+)-Massenspektrometrie und TGA/SDTA. Für $[Y(bdmg)_3]$ (**78**) konnte darüber hinaus

⁵¹ Die Autoren benennen diesen Komplex mit $[Y(Pr-Me_2N-guan)_3]$. Die eigene Bezeichnung wurde in Anlehnung an andere Kapitel dieser Arbeit zur Vermeidung von Missverständnissen beibehalten.

⁵² In der Literaturvorschrift wurde YCl_3 verwendet.

eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt werden. Für $[Y(\text{dmdpa})_3]$ (**79**) wurden Untersuchungen mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie vorgenommen.



Schema 1.54: Darstellung von $[\text{Y}(\text{bdmg})_3]$ (**78**) und $[\text{Y}(\text{dmdpa})_3]$ (**79**).

Im ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Y}(\text{bdmg})_3]$ (**78**) wurden zwei Signale bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{H}} = 2.98$ und 2.44 ppm in einem Verhältnis von 2:1 detektiert, was auf eine Koordination des Metallzentrums über die inneren Stickstoffatome des Ligandrückgrats schließen lässt.⁵³ Auch das ^{13}C -NMR-Spektrum von **78** zeigt neben dem tieffeldverschobenen Signal des quartären Kohlenstoffatoms lediglich zwei weitere Signale bei $\delta_{\text{C}} = 49.4$ und 40.6 ppm in etwa einem Verhältnis von 2:1, was die Vermutungen über die Art der Koordination der Liganden bekräftigt. Für $[\text{Y}(\text{dmdpa})_3]$ (**79**) wurden drei Signale bei $\delta_{\text{H}} = 2.47$, 2.39 und 1.26 ppm detektiert. Das Signal der PMe_2 -Gruppe entspricht einem Dublett und kann aufgrund einer Kopplungskonstante von 2.1 Hz einer $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplung zugeordnet werden. Denkbar wäre für **79** auch eine Koordination der PMe_2 -Einheit unter Ausbildung fünfgliedriger Chelatringe an das Zentralatom. Dabei würde jedoch zum einen eine höhere Kopplungskonstante für die $^1J_{\text{PY}}$ -Kopplung erwartet werden, zum anderen müssten zusätzliche Aufspaltungsmuster infolge der $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplung detektiert werden. Das Signal der Methyl-Gruppe am quartären Kohlenstoffatom erfährt ebenfalls eine Aufspaltung zum Dublett durch die Kopplungen zum Phosphorkern. Komplex **79** wurde im ^{31}P -NMR-Spektrum bei einer Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 20.8$ ppm detektiert. Der Ligand erfährt infolge der Komplexierung mit Yttrium eine deutliche Hochfeldverschiebung verglichen mit dem erhaltenen Signal für den freien Liganden Hdmdpa (**7**), welcher bei $\delta_{\text{P}} = -58.5$ ppm detektiert wurde.

Die Untersuchungen der Komplexe **78** und **79** mittels $\text{EI}(+)$ -Massenspektrometrie lieferte in beiden Fällen eine hochaufgelöste Masse des Molekülionenpeaks. Diese wurde für **78** bei $m/z = 605.3745$ (ber.: $m/z = 605.3745$) und für **79** bei $m/z = 569.2057$ (ber.: $m/z = 569.2069$) detektiert. Insbesondere das Spektrum von $[\text{Y}(\text{bdmg})_3]$ (**78**) zeigt die Fragmentierung dieses Komplexes unter den gegebenen Bedingungen besonders anschaulich. In Abbildung 1.101 dieses Spektrum abgebildet, sowie die Zuordnung verschiedener Signale zu möglichen Strukturmotiven. Dabei ist die Zersetzung des Fragments $[\text{Y}(\text{bdmg})_2]^+$, bei welchem es sich um das Zersetzungsprodukt nach Abspaltung einer der drei Ligandeneinheiten handelt, besonders deutlich. Für dieses Fragment wird die Abspaltung weiterer Fragmente in der Abbildung hervorgehoben. Auch für die Spezies

⁵³ Vergleichend dazu seien die zweiwertigen Übergangsmetallkomplexe mit hydrazinbasierten Liganden aus den Kapiteln 1.3.2 und 1.3.4 genannt, welche ausnahmslos eine 1,4-Koordination der Metallatome über die äußeren Stickstoffatome unter Ausbildung eines fünfgliedrigen Zyklus zeigen.

$[Y(bdmg)]^+$ können analoge Signale für davon ausgehende Zersetzungsprodukte gefunden werden, auf deren Angabe der besseren Übersichtlichkeit halber verzichtet wird. Zum Vergleich des Zerfallswegs dieser N-Aminosubstituierten Verbindung **78** ist in Abbildung 1.102 das EI(+)-Massenspektrum des analogen N-Organosubstituierten Guanidinats $[Y(bidmg)_3]$ (**80**) gezeigt.

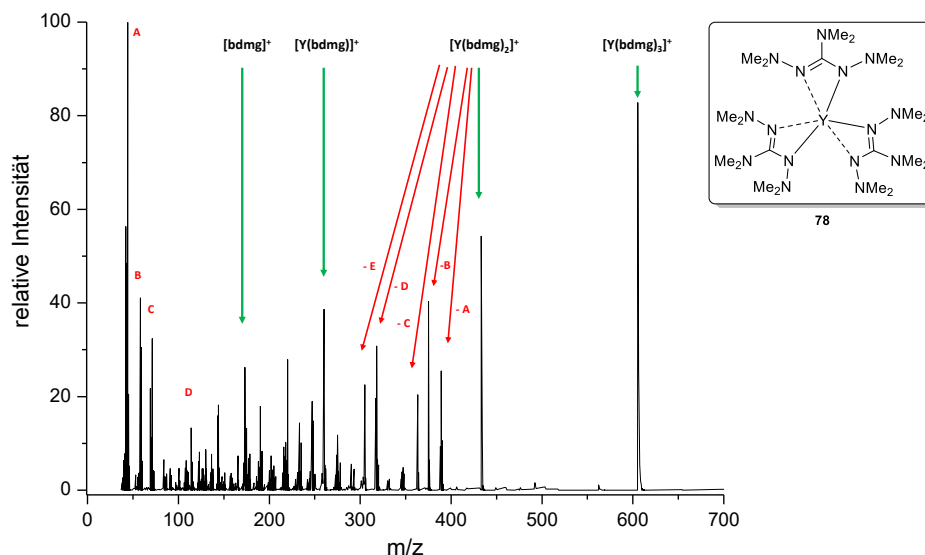


Abbildung 1.101: EI(+)-Massenspektrum von $[Y(bdmg)_3]$ (**78**) mit Zuordnung des Molekülionenpeaks für $[Y(bdmg)_3]^+$ (gef.: m/z = 605.3745) und mit hervorgehobener Zersetzung des Fragments $[Y(bdmg)_2]^+$ (gef.: m/z = 433.2189, ber.: m/z = 433.2183). **A** = $[NMe_2]^+$ (gef.: m/z = 44.0548, ber.: m/z = 44.0400), **B** = $[NNMe_2]^+$ (gef.: m/z = 58.0690, ber.: m/z = 58.0531), **C** = $[C-NH-NMe_2]^+$ (gef.: m/z = 71.0652, ber.: m/z = 71.0609), **D** = $[Me_2N-CN-NMe_2]^+$ (gef.: m/z = 115.1039 m/z , ber.: m/z = 115.1109), **E** = $[Me_2N-CN-N-NMe_2]^+$ (gef.: m/z = 128.1094, ber.: m/z = 128.1062).

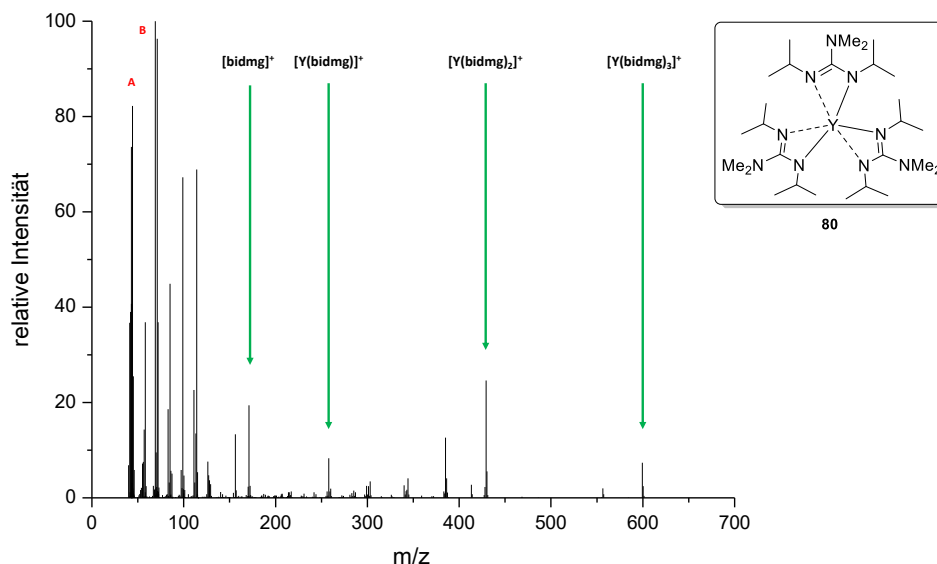


Abbildung 1.102: EI(+)-Massenspektrum von $[Y(bidmg)_3]$ (**80**) mit Zuordnung des Molekülionenpeaks für $[Y(bidmg)_3]^+$ (gef.: m/z = 599.4030) und Identifizierung der Fragmente $[Y(bidmg)_2]^+$ (gef.: m/z = 429.2424, ber.: m/z = 429.2373), $[Y(bidmg)]^+$ (gef.: m/z = 259.0716, ber.: m/z = 259.0716), $[bidmg]^+$ (gef.: m/z = 170.1740, ber.: m/z = 170.1740). **A** = $[N^tPr]^+$ (gef.: m/z = 57.0523, ber.: m/z = 57.0578), **B** = $[C-N^tPr]^+$ (gef.: m/z = 69.0520, ber.: m/z = 69.0578).

Die Auswertung legt nahe, dass $[Y(\text{bdmg})_3]$ (**78**) unter den vorherrschenden Bedingungen im Massenspektrometer zunächst zu $[Y(\text{bdmg})_2]^+$ fragmentiert. Dieses Fragment unterliegt im Folgenden verschiedenen Zersetzungswegen. So ist durch die Detektion des Signals für $[Y(\text{bdmg})]^+$ davon auszugehen, dass erneut die Abspaltung einer ganzen Ligandeneinheit erfolgt. Das detektierte Signal für $[\text{bdmg}]^+$ bekräftigt diese These. Jedoch werden auch Signale erhalten, die Fragmentierungen innerhalb des Ligandrückgrats zeigen, während der Ligand noch am Metallzentrum koordiniert. Ausgehend von $[Y(\text{bdmg})_2]^+$ und $[Y(\text{bdmg})]^+$ lässt sich daher auch ein sukzessiver Zersetzungsweg innerhalb der Komplexmoleküle neben der Abspaltung einer ganzen Ligandeneinheit ausmachen. Weiter wurden Signale von Fragmenten des Liganden detektiert, wobei der Basispeak des Spektrums dem NMe_2 -Fragment (**A**) zuzuordnen ist. Dieser Befund kann als *Proof of Concept* für die leichte Dissoziation der N-N-Bindung angesehen werden. Die Vorteile des Moleküldesigns hydrazinbasierter Liganden wird im direkten Vergleich des EI-Zerfallswegs von **78** mit der analogen *N*-Organo-substituierten Verbindung **80** deutlich. So weist das erhaltene Spektrum zwar auch auf die sukzessive Abspaltung von Ligandeneinheiten hin, jedoch nicht auf die Fragmentierung dieser Einheiten, während sie noch am Metall gebunden sind. Dieser Befund kann auf eine deutlich höhere Stabilität der C-N-Bindungen in **80** gegenüber den instabilen N-N-Bindungen in **78** zurückgeführt werden. Bekräftigt wird dies durch den entsprechenden Basispeak, welcher dem $[\text{C-N}^+\text{Pr}]^+$ -Fragment entspricht.

Von $[Y(\text{bdmg})_3]$ (**78**) konnten für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle durch Eindampfen einer toluolischen Lösung des Komplexes im Feinvakuum erhalten werden. Die Verbindung kristallisierte in Form farbloser Blöcke im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Komplex- sowie ein Toluol-Molekül. Die erhaltene Molekülstruktur sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Abbildung 1.103 gezeigt.

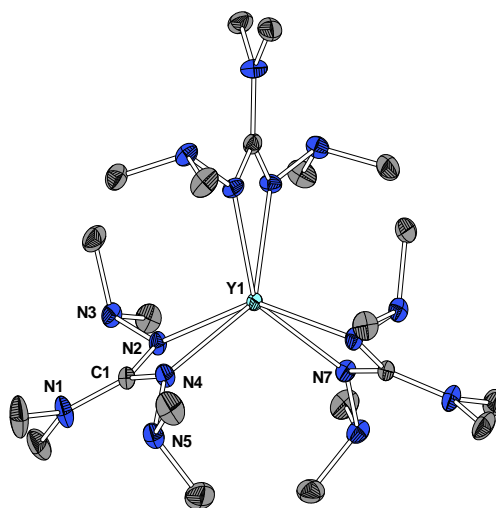


Abbildung 1.103: Molekülstruktur von $[Y(\text{bdmg})_3]$ (**78**). Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel /°: Y1-N2: 2.3957(14), Y1-N4: 2.3645(13), C1-N1: 1.363(2), C1-N2: 1.3476(19), C1-N4: 1.349(2), N2-N3: 1.449(2), N4-N5: 1.4483(19), N2-Y1-N4: 55.85(4), N2-C1-N4: 111.56(13), N2-Y1-N7: 102.89(4), N4-Y1-N7: 113.40(5), C1-N2-N3: 114.86(12), N1-C1-N2: 124.52(14).

Das Yttriumatom ist von drei Ligandeneinheiten sechsfach koordiniert, wobei die Koordinationssphäre als verzerrt trigonal prismatisch beschrieben werden kann. Die bereits aufgrund der NMR-Befunde vermutete 1,3-Koordination des Zentralatoms über die inneren Stickstoffatome der Liganden wurde bestätigt. Die dadurch realisierten viergliedrigen Zyklen sind eine Folge des höheren Ionenradius von Y(III) gegenüber den in dieser Arbeit zumeist untersuchten 3d-Metallen. Der Bisswinkel N2-Y1-N4 ist mit etwa 55.9° erwartungsgemäß sehr spitz. Die Bindungslängen zum Zentralatom sind für Y1-N2 mit etwa 2.40 \AA und für Y1-N4 mit etwa 2.36 \AA nahezu gleichlang und weisen auf eine Delokalisierung von Elektronendichte im Ligandrückgrat hin. Die ähnlichen Bindungslängen von C1-N1, C1-N2 und C1-N4 mit jeweils etwa $1.35\text{--}1.36 \text{ \AA}$ sind signifikant kürzer als für eine C-N-Einfachbindung erwartet wird und verdeutlichen die Delokalisierung von Elektronendichte. Die Bindungen N2-N3 und N4-N5 mit jeweils etwa 1.45 \AA entsprechen typischen N-N-Einfachbindungen.^[93] Ein Vergleich der Strukturdaten von $[\text{Y}(\text{bdmg})_3]$ (**78**) mit den beschriebenen Strukturdaten von MILANOV *et al.* für $[\text{Y}(\text{bidmg})_3]$ (**80**) zeigt, dass alle vergleichbaren Bindungslängen und -winkel in etwa demselben Bereich liegen.

Die Komplexe $[\text{Y}(\text{bdmg})_3]$ (**78**) und $[\text{Y}(\text{dmdpa})_3]$ (**79**) wurden mittels TGA/SDTA auf ihre thermischen Eigenschaften hin untersucht und mit dem literaturbekannten Komplex $[\text{Y}(\text{bidmg})_3]$ (**80**) verglichen. Die erhaltenen Kurven sind sowohl separat als auch zum Vergleich in Abbildung 1.104 gezeigt. Tabelle 1.34 fasst die Kenngrößen aus den Messungen aller Komplexe zusammen.

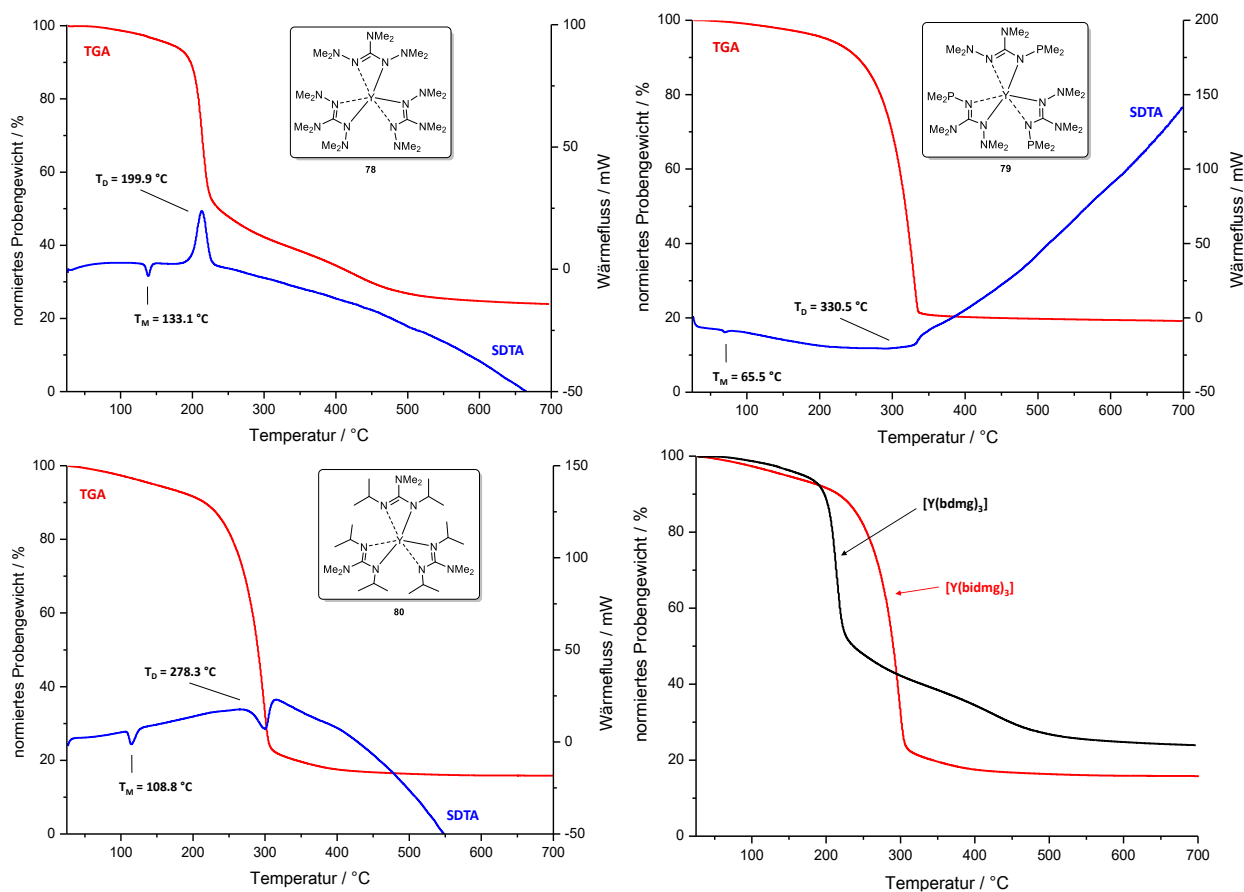


Abbildung 1.104: TGA- (rot) und SDTA-Kurve (blau) von $[\text{Y}(\text{bdmg})_3]$ (**78**, oben links), $[\text{Y}(\text{dmdpa})_3]$ (**79**, oben rechts) und $[\text{Y}(\text{bidmg})_3]$ (**80**, unten links) sowie direkter Vergleich der TGA-Kurven von **78** (schwarz) und **80** (rot, unten rechts) ($25^\circ\text{C} \rightarrow 700^\circ\text{C}$, 10 K/min , N_2 : 30 mL/min).

Tabelle 1.34: Kenngrößen aus TGA und SDTA für [Y(bdmg)₃] (**78**, $\omega(\text{Y}) = 14.7\%$), [Y(dmdpa)₃] (**79**, $\omega(\text{Y}) = 13.5\%$) und [Y(bidmg)₃] (**80**, $\omega(\text{Y}) = 14.8\%$).

	[Y(bdmg) ₃] (78)	[Y(dmdpa) ₃] (79)	[Y(bidmg) ₃] (80)
3%-Abbau / °C	137.7	169.7	107.0
T _{MA} / °C	213.5	329.3	299.6
Gesamtmasseabbau / %	75.7	80.6	86.1
T _M (Onset) / °C	133.1	65.5	108.8
T _D (Onset) / °C	199.9	330.5	278.3

25 °C → 700 °C, 10 K/min, N₂: 30 mL/min.

Die Komplexe [Y(bdmg)₃] (**78**) und [Y(dmdpa)₃] (**79**) weisen beide einen einstufigen Abbau auf, welchem jeweils ein einziger Zersetzungsprozess zugrunde liegt. Der 3%-Abbau liegt für **78** mit $T = 137.7$ °C deutlich niedriger als jener für **79** mit $T = 169.7$ °C. Dies trifft auch auf den jeweiligen Zersetzungspunkt zu, welcher für **78** mit $T_D(\text{Onset}) = 199.9$ °C niedriger liegt als jener für **79** mit $T_D(\text{Onset}) = 330.5$ °C. Dem gegenüber stehen die Schmelzpunkte beider Verbindungen, welcher für [Y(dmdpa)₃] (**79**) mit $T_M(\text{Onset}) = 65.5$ °C niedriger liegt, als der für [Y(bdmg)₃] (**78**) mit $T_M = 133.1$ °C. Bereits in Kapitel 1.3.2 wurden Trends bezüglich der Schmelzpunkte von Komplexen mit enger struktureller Verwandtschaft ermittelt. Typischerweise korreliert ein steigendes Molekulargewicht mit einer Zunahme des Schmelzpunkts. Aufgrund der Substitution von drei Stickstoffatomen mit PMe₂ weist [Y(dmdpa)₃] (**79**) ein um 50.90 g/mol höheres Molekulargewicht auf als [Y(bdmg)₃] (**78**) und sollte folglich den höheren Schmelzpunkt besitzen. Ebenfalls diskutiert wurde aber auch der Zusammenhang eines höheren Schmelzpunkts bei höherer Symmetrie des Molekülverbunds im Festkörper. Da für [Y(dmdpa)₃] (**79**) keine Kristallstrukturanalyse durchgeführt wurde und für [Y(bdmg)₃] (**78**) nicht einzig das Komplex- sondern auch ein Lösungsmittelmolekül in der Zelle ermittelt wurde, kann kein aussagekräftiger Trend abgeleitet werden. Der Gesamtmasseabbau beider Verbindungen liegt in einem ähnlichen Bereich von 75.7% (**78**) und 80.8% (**79**) und ist somit in beiden Fällen mehr als für elementares Yttrium als Zersetzungsprodukt erwartet. Dies kann auf Sublimations- und Verdampfungsprozesse zurückgeführt werden, welche auch bei optischen Schmelzpunktbestimmungen beobachtet wurden. Beide Rückstände wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie an Luft untersucht, wobei für [Y(dmdpa)₃] (**79**) keine mikrokristallinen Phasen beobachtet wurden. Für [Y(bdmg)₃] (**78**) konnten stark verbreiterte Signale detektiert werden, deren Maxima den Reflexlagen von literaturbekannten^[209], mikrokristallinem Y₂O₃ unter Vorbehalt zugeordnet werden können (Abbildung 1.105). Da die thermischen Untersuchungen in einer stickstoffgefluteten Glovebox durchgeführt wurden, können sich die Phasen von Y₂O₃ erst nach dem Experiment durch Kontakt mit Luftsauerstoff als Sekundärprodukt der Oxidation von nanopartikulärem Yttrium gebildet haben. Dies weist auf ein gewisses Potential von [Y(bdmg)₃] (**78**) zur Abscheidung oxidischer Phasen hin.

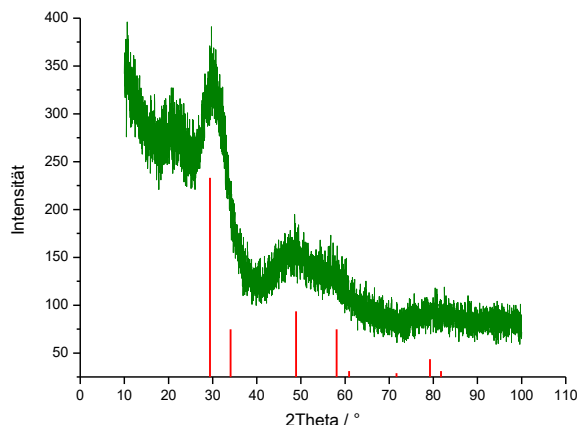


Abbildung 1.105: Röntgenpulverdiffraktogramm des aus der TGA erhaltenen Rückstands (grün) von $[Y(bdmg)_3]$ (**78**) mit literaturbekannten^[209] Reflexlagen für Y_2O_3 (rot, kubisch: $Fm-3m$).

Der Vergleich des Komplexes $[Y(bdmg)_3]$ (**78**), welcher *N*-Amino-substituierte Guanidinat-Liganden besitzt, mit dem klassischen Komplex $[Y(bidmg)_3]$ (**80**), welcher *N*-Organo-substituierte Guanidinat-Liganden trägt, zeigt gemäß Abbildung 1.104 für beide Verbindungen einen einstufigen Verlauf des Abbaus. Wie bereits erwähnt, wurde eine TGA von Verbindung **80** bereits von einer anderen Forschungsgruppe durchgeführt.^[203] Jedoch muss den dort beschriebenen Ergebnissen entsprechend der Beobachtungen in der vorliegenden Arbeit teilweise widersprochen werden. So interpretieren MILANOV *et al.* den Masseabbau als einen einstufigen Prozess der Verdampfung bzw. Sublimation, welcher aber nur anfänglich einer Verdampfung entspricht, die dann in eine Zersetzung übergeht. Dass die Interpretation der Autoren nicht ganz korrekt ist, konnte durch eigene optische Untersuchungen klar gezeigt werden. So ist ab etwa 100 °C zwar eine geringfügige Sublimation vor dem Schmelzprozess erkennbar, welche aber ab etwa 280 °C in eine Zersetzung übergeht, was durch eine Schwarzfärbung der Probe deutlich wurde. Durch die anfängliche Sublimation ist der Gesamtmasseabbau mehr als für nur elementares Yttrium erwartet, was bei den Autoren wohl zur Fehlinterpretation führte. Der Gesamtmasseabbau für $[Y(bidmg)_3]$ (**80**) ist mit 86.1% wesentlich höher als für $[Y(bdmg)_3]$ (**78**) mit 75.7%, was auf eine höhere Flüchtigkeit der Verbindung und infolge dessen eine verstärkte Sublimation bzw. Verdampfung der Probe hinweist. Die Zersetzung beginnt für **80** mit $T_D(\text{Onset}) = 278.3$ °C deutlich später als für **78** mit $T_D(\text{Onset}) = 199.9$ °C. Dieser Befund kann als *Proof of Concept* verstanden werden, da die thermisch instabilere N-N-Einfachbindungen im Ligandrückgrat von $[Y(bdmg)_3]$ (**78**) einen früheren Zerfall bewirken als für $[Y(bidmg)_3]$ (**80**). Der Schmelzpunkt liegt mit $T_M(\text{Onset}) = 133.1$ °C für den hydrazinbasierten Komplex **78** deutlich höher, als für den klassischen Komplex **80** mit $T_M(\text{Onset}) = 108.8$ °C.

Zusammenfassend überzeugt vor allem der Komplex $[Y(bdmg)_3]$ (**78**) als potentieller Präkursor für ALD- und/oder CVD-Anwendungen. Im direkten Vergleich mit dem literaturbekannten $[Y(bidmg)_3]$ (**80**) konnte ein früherer Zerfall dieser Verbindung aufgezeigt werden. Der Schmelzpunkt liegt mit etwa 133 °C ebenfalls in einem akzeptablen Bereich für Seltenerdmetallkomplexe. Interessant ist auch der Hinweis auf das Vorliegen von mikrokristallinem Y_2O_3 im Rückstand der thermischen Zersetzung nach Kontakt mit Luft. An dieser Stelle wären weiterführende Untersuchungen unter Einsatz eines Reaktivgases wie Sauerstoff oder Wasserdampf zur direkten Erzeugung von oxidischen Schichten notwendig. Auch der Vergleich des *N*-Amino-substituierten Komplexes **78** mit dem klassischen *N*-Organo-substituierten Komplex **80** mittels EI(+)-Massenspektrometrie

zeigte deutlich den bevorzugteren Zerfall hydrazinbasierter Verbindungen. Mit diesem Hintergrund kann $[Y(\text{bdmg})_3]$ (**78**) als alternativer Präkursor für Prozesse der chemischen Gasphasenabscheidungen diskutiert werden.

1.3.5.2 Beschreibung der Cer-Komplexe $[\text{Ce}(\text{bdmg})_3]$ (**81**) und $[\text{Ce}(\text{bidmg})_3]$ (**82**)

Cerbasierte Dünnschichten basieren vor allem auf Schichten von Cer(IV)-Oxid (CeO_2). Sie sind als *Mixed Ionic and Electronic Conductors* (MIEC), aufgrund der optoelektronischen und wärmedämmenden Eigenschaften sowie deren besonderer Redox-Chemie und hohen Sauerstoff-Speicherkapazität im Fokus der Forschung.^[210–214] Der Anwendungsbereich solcher typischerweise O-defizienten Materialien (CeO_{2-x}) reicht von Katalyse über Gassensoren hin zu Brennstoffzellen.^[215–219] Unter den in der Literatur diskutierten Methoden zur Erzeugung von CeO_2 -Schichten sind Methoden der Gasphasenabscheidung besonders relevant.^[210] Die nötigen Präkursoren stellen dabei eine besondere Herausforderung dar, da Cer als Seltenerdmetall einen im Vergleich zu Übergangsmetallen großen Ionenradius einhergehend mit einer hohen Atommasse aufweist. Eine weitere, grundlegende Fragestellung bei der Erzeugung oxidischer Schichten in Prozessen der ALD bzw. CVD ergibt sich aus der entsprechenden Sauerstoffquelle. So beschrieben beispielsweise BECHT und MORISHITA auf Basis der Vorarbeiten von LU *et al.*^[220] im Jahr 1996 den Cer(IV)-Komplex $[\text{Ce}(\text{thd})_4]$ (**A**, Abbildung 1.106) als Präkursor für MOCVD-Experimente.^[221] Dabei erzielten die Autoren mit einem *Single-Source*-Präkursor und einem Argon/Sauerstoff-Gemisch als Reaktivgas kristallinere Phasen, als ohne die zusätzliche Sauerstoffquelle. Die Abscheidungstemperaturen betrugen in diesen Experimenten zwischen 400–900 °C. Verbindung **A** sowie $[\text{Ce}(\text{thd})_3(\text{phen})]$ (**B**)⁵⁴ konnten von PÄIVÄSAARI *et al.* darüber hinaus auch in ALD-Prozessen mit Ozon als zusätzlicher Sauerstoffquelle erfolgreich für die Erzeugung von CeO_2 -Schichten eingesetzt werden. Die Prozesstemperaturen konnten hier auf unter 250 °C eingestellt werden.^[222] In der Literatur wurden ebenfalls Cer-Präkursoren auf Basis von Alkoxid-Liganden beschrieben, unter denen der Komplex $[\text{Ce}(\text{OCMe}_2\text{Pr})_4]$ (**C**)⁵⁵ wegen seines bei Raumtemperatur flüssigen Aggregatzustands und der kostengünstigen Darstellung in den Fokus der Untersuchungen gerückt ist.^[223] Den Autoren gelang es ausgehend von **C**, verschiedene Oberflächen bei einer Substrattemperatur von unter 550 °C mit CeO_2 zu beschichten. SCHLÄFER *et al.* beschrieben im Jahr 2016 luftstabile, flüchtige Cer(IV)-Komplexe mit dianionischen, tetradentaten N_2O_2 -Liganden. In Abscheidungsexperimenten gelang es dabei, reine Schichten von CeO_2 zu erzeugen, welche frei von fluorhaltigen Verunreinigungen waren.^[210] In einer Patentschrift der Fa. AMERICAN AIR LIQUIDE Inc. werden die Synthesen einiger Seltenerdmetallkomplexe auf Basis substituierter Cyclopentadienyl-Liganden in Kombination mit unterschiedlich substituierten, klassischen N-Organo-Amidinat-Liganden beschrieben.^[224] Auch die Cer(III)-Verbindung $[\text{Ce}(\text{bima})(^{\text{tPr}}\text{Cp})_2]$ (**E**) befindet sich unter diesen Vertretern. Im Patent ist für diesen Komplex eine TGA-Kurve abgebildet, in welcher eine einstufige Zersetzung zwischen 150–350 °C erkennbar ist. Ferner wird Verbindung **E** als rotes, im Unterdruck destillierbares Öl beschrieben, für das in der TGA ein Gesamtmasseabbau von nahezu 100% bei Normaldruck beobachtet wurde. Diese Verbindung weist im Vergleich zu den Komplexen **A–D** ein auffällig anderes Moleküldesign auf, welches durch Kombination verschiedener sterisch

⁵⁴ phen: 1,10-Phenanthrolin

⁵⁵ Komplex **C** liegt im Festkörper als Dimer vor, bei welchem zwei Alkoxid-Liganden zwei $\text{Ce}(\text{OCMe}_2\text{Pr})_3$ -Einheiten verbrücken.

anspruchsvoller bzw. asymmetrischer Ligandklassen zu einem flüssigen Cer-Präkursor führt. Verbindung **E** besitzt entsprechend der abgebildeten TGA ein sehr hohes Potential als Präkursor in ALD- bzw. CVD-Prozessen, wobei die Anwendung zwar genannt ist, jedoch nicht näher beschrieben wurde. Ebenfalls vielversprechende Präkursoren zur Abscheidung von CeO₂-Dünnschichten wurden im Jahr 2011 von ASPINALL *et al.* beschrieben, wobei unter allen diskutierten Verbindungen die Cer(IV)-Komplexe [Ce(mmp)₄] (**F**)⁵⁶ und [Ce(dmap)₄] (**G**)⁵⁷ die experimentell besten Ergebnissen lieferten.^[225]

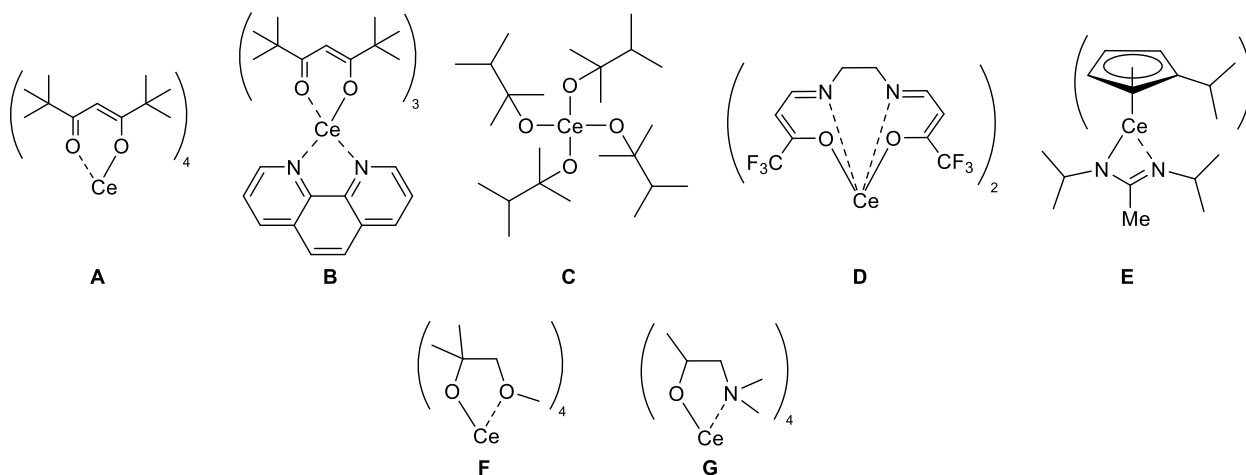


Abbildung 1.106: Bekannte cerbasierte Präkursoren für die Anwendung in ALD- und/oder CVD-Prozessen. **A:** [Ce(thd)₄], **B:** [Ce(thd)₃(phen)], **C:** [Ce(OCMe₂Pr)₄], **D:** Ce(IV)-Komplex mit dianionischem N₂O₂-Chelatliganden, **E:** [Ce(bima)(iPrCp)₂] bzw. [Ce(bima)(iPrCp)2], **F:** [Ce(mmp)₄], **G:** [Ce(dmap)₄].

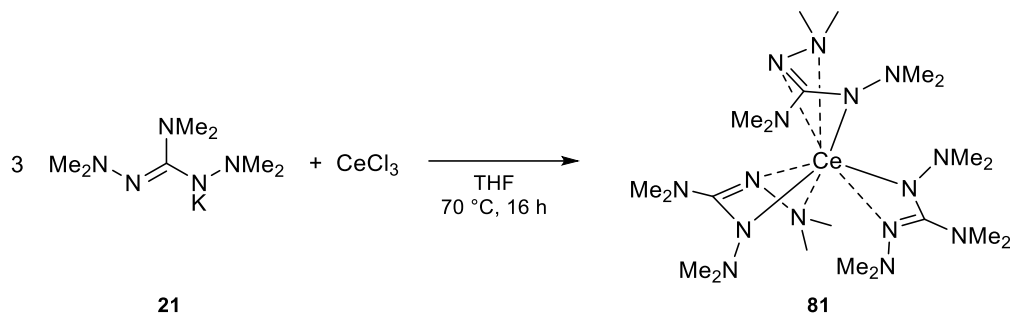
Ferner findet sich in der Literatur auch eine Reihe an offenbar flüchtigen Cer-Komplexen, für die keine thermischen Untersuchungen oder Abscheidungsexperimente durchgeführt wurden. Dazu zählen die in Abbildung 1.109 gezeigten Cer(III)-Komplexen auf Basis von *N*-Organo-Amidinat-Liganden **H**, **I**, und **J**, welche mit Verbindungen aus dieser Arbeit später im Hinblick auf strukturelle Daten verglichen werden. Auch der Cer(IV)-Komplex [Ce(N(SiHMe₂)₂)₄]^[226], der von ANWANDER und Mitarbeitern diskutierte Komplex [Ce(N^{*i*}Pr)₄]^[227] oder die Cer(IV)-Halogenid- und -Pseudohalogenid-Verbindungen der Form [Ce(X)(hmds)₃] mit X = F, Cl, Br, I, N₃ und NCS werden beschrieben.^[228] Ebenfalls bekannt sind Cer(III)-Verbindungen wie beispielsweise Ce(hmds)₃ oder Komplexe mit Guanidinat-Liganden wie z. B. [Ce(^{*i*}Pr-N-C(N(SiMe₃)₂)=N-^{*i*}Pr)₃] oder der Komplex [Ce(hmds)₂(^{*i*}Pr-N-C(N(SiMe₃)₂)=N-^{*i*}Pr)], für welche aber keine Anwendbarkeit in ALD- oder CVD-Experimenten untersucht wurde.^[229]

In dieser Arbeit gelang die Synthese von [Ce(bdmg)₃] (**81**) gemäß Schema 1.55 über die Umsetzung von drei Äquivalenten K(bdmg) (**21**) mit einem Äquivalent CeCl₃ in THF. Nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden bei 70 °C konnte die Zielverbindung nach der Aufarbeitung mittels Sublimation im Hochvakuum bei 1.0 · 10⁻⁶ mbar und 120 °C als hellgelber Feststoff mit einer Ausbeute von 67% isoliert werden. Die

⁵⁶ mmp: 1-Methoxy-2-methylpropan-2-ol

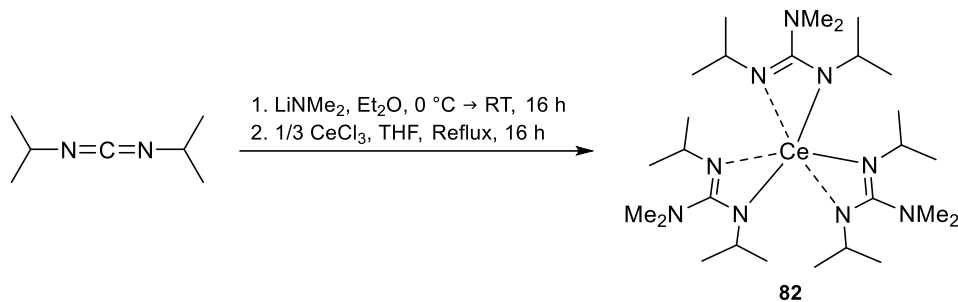
⁵⁷ dmap: 1-(Dimethylamino)propan-2-ol

Charakterisierung erfolgte mittels ^1H -NMR- und IR-Spektroskopie sowie mittels Einkristallstrukturanalyse, EI(+)-Massenspektrometrie, Elementaranalyse und TGA/SDTA.



Schema 1.55: Darstellung von $[\text{Ce}(\text{bdmg})_3]$ (**81**).

Der nicht in der Literatur bekannte Komplex $[\text{Ce}(\text{bidmg})_3]$ (**82**) konnte gemäß Schema 1.56 erhalten werden. Dafür wurde *N,N'*-Di-*iso*-propylcarbodiimid mit LiNMe_2 in Diethylether bei 0 °C zu einem Lithiumguanidinat umgesetzt, welches *in situ* mit CeCl_3 in einer Salzeliminierungsreaktion zur Zielverbindung reagierte. $[\text{Ce}(\text{bidmg})_3]$ (**82**) wurde nach Aufarbeitung mittels Sublimation im Feinvakuum bei 130 °C mit einer Ausbeute von 85% analysenrein isoliert. Die Charakterisierung der Verbindung erfolgte mittels ^1H -NMR- und IR-Spektroskopie sowie mittels Einkristallstrukturanalyse, EI(+)-Massenspektrometrie, Elementaranalyse und TGA/SDTA.



Schema 1.56: Darstellung von $[\text{Ce}(\text{bidmg})_3]$ (**82**).

Die ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen beider Verbindungen waren aufgrund des paramagnetischen Cer(III)-Atoms nur wenig aussagekräftig. Für $[\text{Ce}(\text{bdmg})_3]$ (**81**) wurden zwei verbreiterte Signale bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{H}} = 5.56$ und -0.61 ppm in einem Verhältnis von 1:2 detektiert. Die NMe_2 -Gruppen an den koordinierenden Stickstoffatomen werden demnach als ein Signal detektiert, wobei das zweite Signal den exozyklischen NMe_2 -Gruppen an den quartären Kohlenstoffatomen zuzuordnen ist. Aufgrund der extrem hohen Luftempfindlichkeit der Verbindung war es nicht möglich ein Spektrum zu erhalten, welches frei von Signalen des Neutralliganden war, welcher infolge einer Zersetzung des Komplexes entsteht. Für $[\text{Ce}(\text{bidmg})_3]$ (**82**) wurden ebenfalls verbreiterte Signale im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta_{\text{H}} = 9.38$ und 6.75 ppm detektiert, wobei das Vorhandensein von Signalen des freien Liganden nicht beobachtet wurde. Komplex **82** scheint folglich der stabilere Komplex zu sein.

In den Untersuchungen der beiden Verbindungen mittels EI(+)-Massenspektrometrie konnte sowohl für $[\text{Ce}(\text{bdmg})_3]$ (**81**) mit $m/z = 656.3714$ (ber.: $m/z = 656.3741$) als auch für $[\text{Ce}(\text{bidmg})_3]$ (**82**) mit $m/z = 650.4031$ (ber.: $m/z = 650.4026$) ein hochaufgelöster Moleküllionenpeak detektiert werden. Interessant ist dabei der jeweilige Basispeak, welcher für den *N*-Amino-substituierten Komplex **81** mit etwa $m/z = 44$ detektiert wurde und dem NMe_2 -Fragment entspricht. Hingegen liegt im Spektrum des *N*-Organo-substituierten Komplexes **82** der Basispeak bei etwa $m/z = 69$ und kann dem NCN-Pr -Fragment zugeordnet werden. Dies weist unter den vorherrschenden Bedingungen auf einen besseren Zerfall von $[\text{Ce}(\text{bdmg})_3]$ (**81**) hin, da die intabileren N-N-Bindungen gegenüber C-N-Bindungen bevorzugt gespalten werden.

Sowohl $[\text{Ce}(\text{bdmg})_3]$ (**81**) als auch $[\text{Ce}(\text{bidmg})_3]$ (**82**) wurden mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht. Die unterschiedlichen Koordinationsmodi eignen sich nicht für einen direkten Vergleich beider Verbindungen, weswegen eine separate Diskussion erfolgt. Geeignete Einkristalle von $[\text{Ce}(\text{bdmg})_3]$ (**81**) wurden durch Lagerung einer *n*-Hexan-Lösung des Komplexes bei $-24\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Verbindung **81** kristallisierte in Form klarer, gelber Blöcke im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Abbildung 1.107 gezeigt.

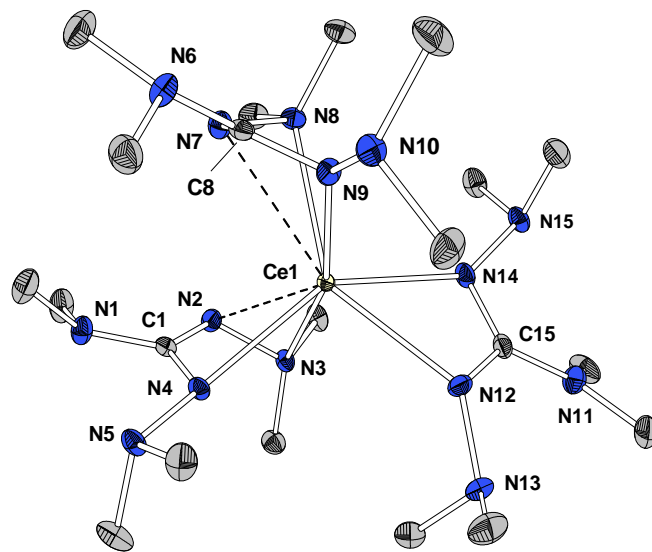


Abbildung 1.107: Molekülstruktur von $[\text{Ce}(\text{bdmg})_3]$ (**81**). Wasserstoffatome sind wegen der besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel /°: Ce1-N2: 2.8182(11), Ce1-N3: 2.5728(19), Ce1-N4: 2.4985(11), Ce1-N7: 2.7919(10), Ce1-N8: 2.5581(19), Ce1-N9: 2.4718(10), Ce1-N12: 2.5614(11), Ce1-N14: 2.5166(12), C1-N1: 1.3907(17), C1-N2: 1.3446(15), C1-N4: 1.3428(16), N2-N3: 1.4753(15), N4-N5: 1.4505(14), C8-N6: 1.3834(15), C8-N7: 1.3479(15), C8-N9: 1.3458(17), N7-N8: 1.4776(14), N9-N10: 1.4541(15), C15-N11: 1.3715(17), C15-N12: 1.3442(16), C15-N14: 1.3440(15), N12-N13: 1.4514(14), N14-N15: 1.4496(16), N2-Ce1-N4: 51.91(3), N2-Ce1-N7: 87.62(3), N8-Ce1-N9: 66.03(3), N12-Ce1-N14: 52.45(3), N3-Ce1-N9: 164.24(4).

Das Ceratom wird im Festkörper von drei Liganden derart koordiniert, dass eine Koordinationszahl von acht realisiert wird und eine verzerrt quadratisch antiprismatische Koordinationssphäre beschrieben werden kann. Die Liganden koordinieren in zwei unterschiedlichen Modi an das Zentralatom. Zum einen wird von einer Ligandeneinheit eine 1,3-Koordination über die inneren Stickstoffatome realisiert, zum anderen koordinieren zwei

weitere Liganden über eine 1,3,4-Koordination. Bei letzteren kommt es zu einer derartigen Verzerrung des Ligandrückgrats, dass deren Iminstickstoffatome als dritte N-Donor-Einheit fungieren und eine weitere Koordination zum Zentralatom eingehen. Dies führt zu einer Faltung der bdmg-Liganden an den Achsen $N3 \cdots N4$ mit $E(Ce1-N3-N4)-E(N3-N4-N2) = 77.3^\circ$ und $N8 \cdots N9$ mit $E(C1-N8-N9)-E(N8-N7-N9) = 76.1^\circ$. Diese Faltung wurde bei 1,4-koordinierenden Liganden in dieser Arbeit ansonsten nicht beobachtet. Die gesamte Anordnung unter Realisierung einer Koordinationszahl von acht ist durch den höheren Ionenradius von Cer(III) (1.283 \AA)^[230] gegenüber Yttrium(III) (1.040 \AA)^[230] bedingt. Ähnlich wie für $[Y(bdmg)_3]$ (**78**) beschrieben, wird im Ligandrückgrat des 1,3-koordinierenden Liganden eine Delokalisierung von Elektronendichte beobachtet. Diese zeigt sich in nahezu gleich langen Bindungslängen innerhalb des Liganden von C15-N11 ($\sim 1.37 \text{ \AA}$), C15-N12 ($\sim 1.34 \text{ \AA}$) und C15-N14 ($\sim 1.34 \text{ \AA}$) und in den nahezu gleich langen Bindungen dieses Liganden zum Zentralatom Ce1-N12 ($\sim 2.56 \text{ \AA}$) und Ce1-N14 ($\sim 2.52 \text{ \AA}$). Der Bisswinkel dieser Ligandeneinheit beträgt etwa 52.5° , was dem geringsten Wert unter allen vergleichbaren Komplexverbindungen in der vorliegenden Arbeit entspricht. Bei den 1,4-koordinierenden Liganden liegen jeweils eine kürzere (Ce1-N4: $\sim 2.50 \text{ \AA}$, Ce1-N9: $\sim 2.47 \text{ \AA}$) und eine längere (Ce1-N3: $\sim 2.57 \text{ \AA}$, Ce1-N8: $\sim 2.56 \text{ \AA}$) Bindung der Stickstoffatome zum Zentralatom vor, welche einem kovalenten bzw. dativen Bindungscharakter entsprechen. Die zusätzlich koordinierenden Stickstoffatome N2 und N7 weisen mit etwa 2.82 \AA und 2.79 \AA den längsten Abstand unter den N-Donoratomen zum Zentralatom auf. Ausgehend vom Zentralatom stehen diese beiden Atome mit etwa 87.6° fast in einem rechten Winkel zueinander (N2-Ce1-N7: $\sim 87.6^\circ$). Anhand der Bindungen der quartären Kohlenstoffatome C1 und C8 zu den entsprechenden Stickstoffatomen der NCN-Einheit N2, N4 sowie N6, N9 kann auf eine Delokalisierung von Elektronendichte über diese Einheiten geschlossen werden, da alle Bindungen mit etwa 1.35 \AA in der gleichen Größenordnung liegen. Die Bindungen N4-N5 und N9-N10 sind mit jeweils etwa 1.45 \AA geringfügig länger als typische Bindungslängen von N-N-Einfachbindungen und auch die Bindungen N2-N3 und N6-N8 sind jeweils etwa 1.48 \AA deutlich länger.^[93] Diese könnten als Sollbruchstellen in einer Zersetzung fungieren.

Das hier gezeigte Koordinationsverhalten ist nicht einzigartig. Das Vorliegen von zwei unterschiedlichen Koordinationsmodi innerhalb eines Komplex-Moleküls wurde von SCHORN auch bei $[Cr(bdma)_3]$ und $[V(bdma)_3]$ beobachtet^[80]: Der bdma-Ligand koordiniert zweimal über den 1,3- und einmal über den 1,4-Modus. In den Komplexen $[NbCl_4(bdma)]$, $[TiCl_3(bdma)(py)]$ ⁵⁸, $[TiCl_2(bdma)_2]$, $[HfCl_2(bdma)_2]$ und $[ZrCl_2(bdma)_2]$ konnte SCHORN hingegen die 1,3,4-Koordination nachweisen. Dass eine 1,3,4-Koordination sowohl bei den verhältnismäßig kleineren Ionenradien von Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV) aber auch bei den entsprechend größerem Ionenradius von Ce(III) gefunden wurde, lässt keinen Trend erkennen. Auch die Strukturdaten der Y(III)-Komplexe, welche 1,3-koordiniert werden, fügen sich aufgrund des kleineren Ionenradius von Y(III) gegenüber Ce(III) einem möglichen Trend ebenfalls nicht sinnvoll ein. Die nächsten strukturverwandten Komplexe, mit welchen $[Ce(bdmg)_3]$ (**81**) verglichen werden könnte sind jene der N-Organo-substituierten Liganden. Diese werden im Rahmen der Diskussion der Molekülstruktur von $[Ce(bidmg)_3]$ (**82**) im Folgenden beschrieben und diskutiert.

⁵⁸ py: Pyridin.

Für die Strukturanalyse geeignete Einkristalle von $[\text{Ce}(\text{bidmg})_3]$ (**82**) wurden durch Lagerung einer toluolischen Lösung der Verbindung bei $-26\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Der Komplex kristallisierte in Form klarer, gelber Blöcke im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Abbildung 1.108 gezeigt.

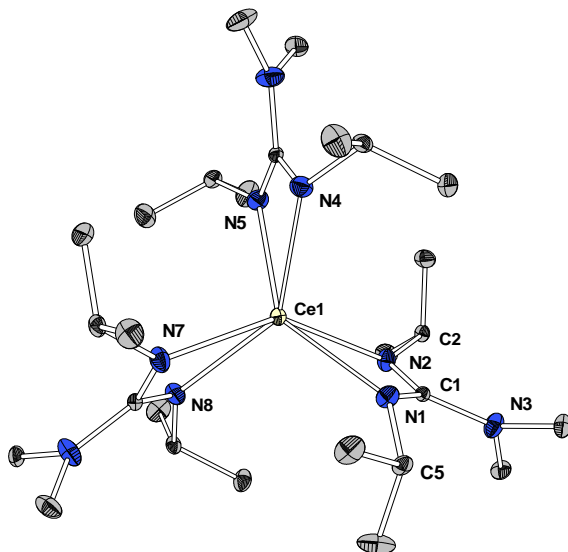


Abbildung 1.108: Molekülstruktur von $[\text{Ce}(\text{bidmg})_3]$ (**82**). Wasserstoffatome sind wegen der besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / $^\circ$: Ce1-N1: 2.4853(12), Ce1-N2: 2.5290(12), Ce1-N4: 2.4886(12), Ce1-N5: 2.5103(13), Ce1-N7: 2.4839(12), Ce1-N8: 2.5170(13), C1-N1: 1.3374(18), C1-N2: 1.3319(18), C1-N3: 1.4022(17), N2-C2: 1.4651(17), N1-C5: 1.4648(19), N1-Ce1-N2: 53.60(4), N1-Ce1-N4: 102.48(4), N1-Ce1-N5: 140.47(4), N1-C1-N2: 115.78(12), N1-C1-N3: 122.68(12), N2-C1-N3: 121.52(12)

Das Ceratom wird von drei Ligandeneinheiten jeweils über eine 1,3-Koordination unter Realisierung einer Koordinationszahl von sechs komplexiert. Die Ausbildung einer höheren Koordinationszahl ist aufgrund der N-Organo-Einheit im Vergleich zur N-Amino-Einheit in $[\text{Ce}(\text{bdmg})_3]$ (**81**) aufgrund nicht vorhandener zusätzlicher N-Donor-Atome nicht möglich. Unter den Bindungen der koordinierenden Stickstoffatome zum Zentralatom kann für jede Ligandeneinheit eine etwas längere Bindung von etwa 2.51–2.53 Å (Ce1-N2, Ce1-N5, Ce1-N8) und eine im Vergleich dazu kürzere von etwa 2.48–2.49 Å (Ce1-N1, Ce1-N4, Ce1-N7) beschrieben werden. Die Unterschiede dieser Abstände zum Zentralatom sind jedoch nicht derart signifikant, dass ein kovalenter bzw. dativer Bindungscharakter unterschieden werden kann. Die Winkelsumme um die trigonal planare CN_3 -Einheit an C1 beträgt 120° , die C1-N1- (~ 1.34 Å) und die C1-N2-Bindung (~ 1.33 Å) sind nahezu gleich lang und deutlich kürzer als die exozyklische C1-N3-Bindung (~ 1.40 Å). Verglichen mit $[\text{Ce}(\text{bdmg})_3]$ (**81**) weist die 1,3-koordinierende Ligandeneinheit etwas kürzere N-Ce-Bindungen auf, als die entsprechenden Einheiten in $[\text{Ce}(\text{bidmg})_3]$ (**82**), was eine Folge der höheren Koordinationszahl des Zentralatoms ist. Die Liganden können demnach in **82** aufgrund der niedrigeren Koordinationszahl und wahrscheinlich auch des basischeren Charakters des bidmg-Liganden gegenüber dem bdmg-Liganden an das Zentralatom binden. Diese erhöhte Stabilität äußert sich auch an einer geringeren Luftempfindlichkeit von $[\text{Ce}(\text{bidmg})_3]$ (**82**) im Vergleich zu $[\text{Ce}(\text{bdmg})_3]$ (**81**), da erstere Verbindung weder eine optisch erkennbare Zersetzung zeigte, noch in NMR-Experimenten Signale des freien Liganden beobachtet wurden. Abbildung 1.109 zeigt eine Auswahl an

literaturbekannten^[231–233] *N*-Organo-substituierten Amidinat-Komplexen mit Ce(III)-Zentren, welche sich für einen Vergleich mit dem Guanidinat-Komplex [Ce(bidmg)₃] (**82**) eignen. Die Abbildung kann als Fortsetzung von Abbildung 1.106 angesehen werden. Tabelle 1.35 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **82** sowie von den Vergleichskomplexen, welche im Folgenden diskutiert werden.

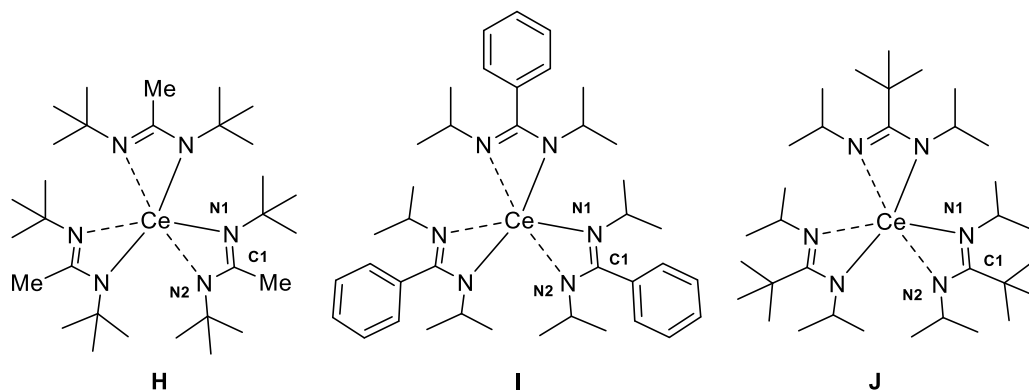


Abbildung 1.109: Literaturbekannte, *N*-Organo-substituierte Ce(III)-Komplexe **H**^[231], **I**^[232] und **J**^[233].⁵⁹

Tabelle 1.35: Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -winkel für [Ce(bidmg)₃] (**82**) und **H**^[231], **I**^[232] und **J**^[233] aus Abbildung 1.109.

	[Ce(bidmg) ₃] (82) / Å oder °	Komplex H / Å oder °	Komplex I / Å oder °	Komplex J / Å oder °
Ce1-N1	2.4853(12)	2.4484(92)	2.4820(17)	2.4976(14)
Ce1-N2	2.5290(12)	2.5068(17)	2.4860(14)	2.5495(16)
C1-N1	1.3374(18)	1.337(15)	1.328(2)	1.332(2)
C1-N2	1.3319(18)	1.3285(18)	1.319(2)	1.331(2)
N1-Ce1-N2	53.60(4)	52.68(7)	53.95(5)	51.81(4)
N1-C1-N2	115.78(12)	113.7(2)	116.73(16)	111.81(14)

Der Vergleich der Bindungslängen der koordinierenden Stickstoffatome zeigt für alle Komplexe den gleichen Trend einer etwas längeren (Ce1-N2) und einer im Vergleich dazu etwas kürzeren (Ce1-N1) Bindung. Dieser Unterschied ist aber nicht derart signifikant, dass ein kovalenter bzw. dativer Bindungscharakter sinnvoll diskutiert werden kann. Auch die Bindungen im jeweiligen Ligandrückgrat (C1-N1 und C1-N2) weisen in allen Verbindungen nahezu gleiche Atomabstände auf. Für den Vergleichskomplex **J** wird der kleinste Bisswinkel von etwa 51.8° beschrieben, welcher jedoch von dem größten Bisswinkel in Komplex **I** mit etwa 54.0° nur geringfügig abweicht. Folglich weist der Guanidinat Komplex [Ce(bidmg)₃] (**82**) eine gute Übereinstimmung seiner strukturellen Eigenschaften im Vergleich mit analogen, literaturbekannten *N*-Organo-substituierten Amidinat-Komplexen auf.

Die beiden Verbindungen [Ce(bdmg)₃] (**81**) und [Ce(bidmg)₃] (**82**) wurden jeweils mittels TGA/SDTA auf ihre thermischen Eigenschaften hin untersucht. Die erhaltenen Messkurven sowie ein direkter Vergleich beider TGA-Kurven sind in Abbildung 1.110 gezeigt, Tabelle 1.36 fasst die dazugehörigen Kenngrößen zusammen.

⁵⁹ Die Bezeichnungen analoger Atome wurden für eine bessere Übersichtlichkeit jenen von [Ce(bidmg)₃] (**82**) angepasst und entsprechen folglich nicht zwingend den Bezeichnungen aus der Literatur.

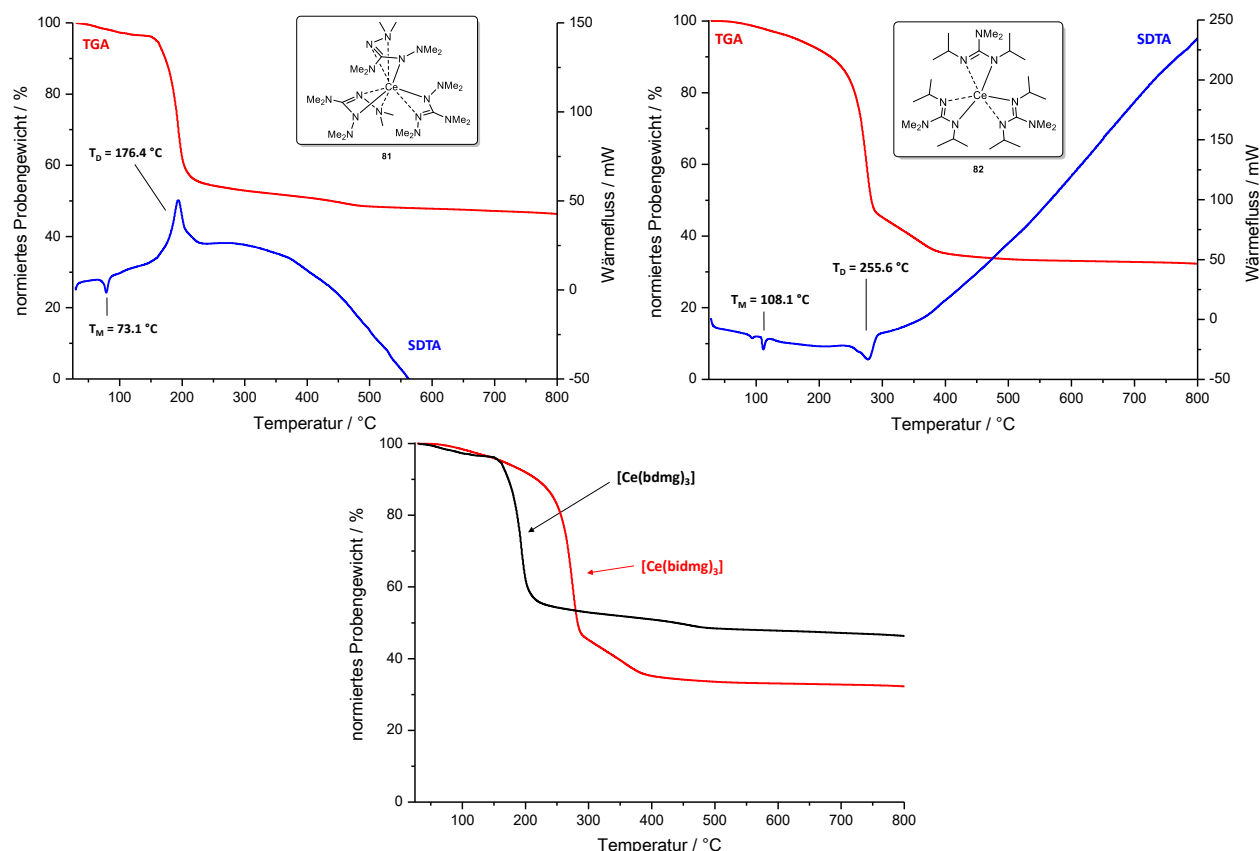


Abbildung 1.110: TGA- (rot) und SDTA-Kurve (blau) von [Ce(bdmg)₃] (**81**, oben links) und [Ce(bidmg)₃] (**82**, oben rechts) sowie der direkte Vergleich der beiden TGA-Kurven von **81** und **82** (unten) (25 °C → 800 °C, 10 K/min, N₂: 30 mL/min).

Tabelle 1.36: Kenngrößen aus TGA und SDTA für [Ce(bdmg)₃] (**81**, ω(Ce) = 21.3%) und [Ce(bidmg)₃] (**82**, ω(Ce) = 21.5%).

	[Ce(bdmg) ₃] (81)	[Ce(bidmg) ₃] (82)
3%-Abbau / °C	111.1	128.6
T _{MA} (1. Prozess) / °C	193.3	274.9
T _{MA} (2. Prozess) / °C	-	365.8
Gesamtmasseabbau / %	57.2	67.5
T _M (Onset) / °C	73.1	108.1
T _D (Onset) / °C	176.4	277.5

25 °C → 800 °C, 10 K/min, N₂: 30 mL/min.

Die TGA-Kurven von [Ce(bdmg)₃] (**81**) und [Ce(bidmg)₃] (**82**) weisen beide einen einstufigen Abbau auf, wobei über die erste Ableitung der jeweiligen Kurven für **81** lediglich ein zugrundeliegender Zersetzungsprozess ermittelt wurde, wohingegen für **82** zwei sich überlagernde Prozesse bestimmbar waren. Der 3%-Abbau liegt bei [Ce(bdmg)₃] (**81**) mit T = 111.1 °C niedriger als für [Ce(bidmg)₃] (**81**) mit T = 128.6 °C. Auch der Schmelzpunkt weist für **81** mit T_M(Onset) = 73.1 °C einen deutlich niedrigeren Wert auf als für **82** mit T_M(Onset) = 108.1 °C. Trotz des gleichen Kristallsystems im Festkörper steht der niedrigere Schmelzpunkt im Zusammenhang mit der niedrigeren Molekülsymmetrie. Für [Ce(bidmg)₃] (**82**) ist diese mit drei gleichartig koordinierenden Ligandeneinheiten wesentlich höher, als für [Ce(bdmg)₃] (**81**) mit zwei unterschiedlichen

Koordinationsmodi der Liganden. Der exotherme Zersetzungsprozess tritt für **81** bei $T_D(\text{Onset}) = 176.4\text{ °C}$ ein und liegt somit um fast 100 °C niedriger, als der beginnende Masseverlust von **82** bei $T(\text{Onset}) = 277.5\text{ °C}$. Der dazugehörige Vorgang hat zunächst einen endothermen Charakter, sodass von einer Verdampfung ausgegangen werden muss, welche dann in eine Zersetzung übergeht, was letztlich auch an einer Änderung des SDTA-Kurvenverlaufs deutlich wird. Beim Vergleich der TGA-Kurven von **81** und **82** wird deutlich, dass der Komplex mit *N*-Amino-substituierten Liganden (**81**) einen früheren Abbau zeigt, wohingegen der analoge Komplex mit *N*-Organo-substituierten Liganden (**82**) einen späteren Abbau einhergehend mit einer deutlichen Verdampfung über einen weiteren Temperaturbereich aufweist. Die diskutierten Ergebnisse können als *Proof of Concept* aufgefasst werden, da sie den Vorteil der Einführung von *N*-Amino-Einheiten gegenüber den klassischen *N*-Organo-Einheiten zeigen. Dieser Vorteil äußert sich sowohl in niedrigeren Schmelzpunkten als auch in einem deutlich früher eintretenden Masseverlust.

Der experimentell bestimmte Gesamtmasseabbau von $[\text{Ce}(\text{bdmg})_3]$ (**81**) ist mit 57.2% weniger, als für das reine Element zu erwarten wäre, wohingegen der entsprechende Wert für $[\text{Ce}(\text{bidmg})_3]$ (**82**) von 67.5% gut mit jenem für elementares Cer übereinstimmen würde. Für beide Verbindungen konnte jedoch optisch eine Sublimation bzw. Verdampfung der Substanzen vor ihrer Zersetzung beobachtet werden. Folglich können die Werte nur bedingt einer Aussage über etwaige Zersetzungsprodukte dienen. Die Rückstände nach der TGA wurden im Fall beider Komplexe mittels Röntgenpulverdiffraktometrie an Luft untersucht. Die erhaltenen Diffraktogramme sind in Abbildung 1.111 gezeigt und mit den übereinstimmenden, literaturbekannten Reflexlagen von CeO_2 verglichen.

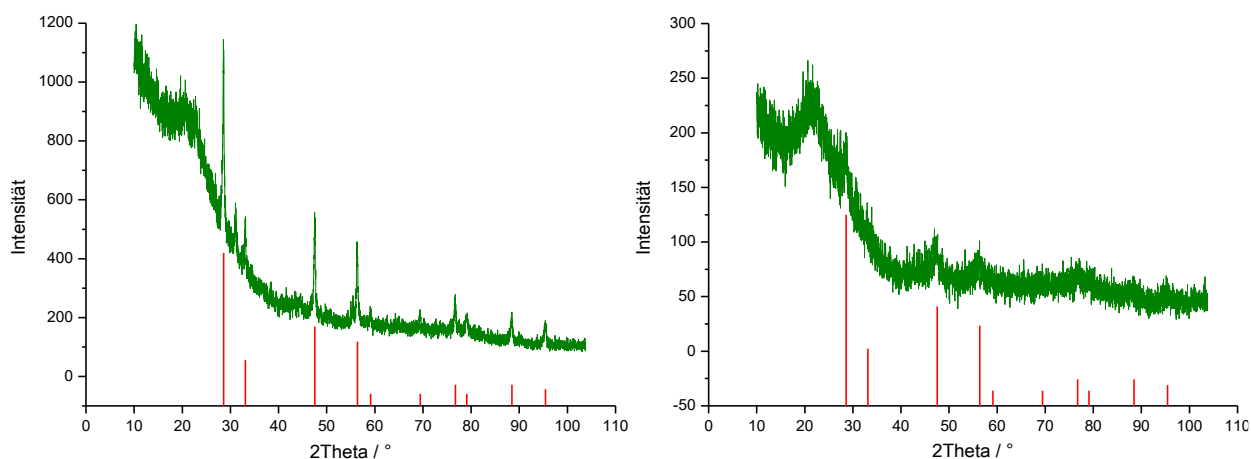


Abbildung 1.111: Röntgenpulverdiffraktogramme der erhaltenen Rückstände (grün) nach der TGA von $[\text{Ce}(\text{bdmg})_3]$ (**81**, links) und $[\text{Ce}(\text{bidmg})_3]$ (**82**, rechts) jeweils mit literaturbekannten^[234] Reflexlagen für CeO_2 (rot, kubisch: $Fm-3m$).

Die Untersuchungen zeigten, dass in den erhaltenen Rückständen eine mikrokristalline Phase von CeO_2 vorlag. Diese Phase wurde im Fall von $[\text{Ce}(\text{bdmg})_3]$ (**81**) in Form scharfer, intensitätsschwacher Signale und im Fall von $[\text{Ce}(\text{bidmg})_3]$ (**82**) in Form sehr breiter, intensitätsschwacher Signale detektiert. Die Bildung von CeO_2 als Zersetzungsprodukt ist während der Messung der thermogravimetrischen Experimente nicht möglich, da diese in einer stickstoffgefluteten Glovebox durchgeführt wurden. Es muss daher angenommen werden, dass die Bildung des Oxids nach der Thermolyse durch Kontakt des Rückstands mit Luftsauerstoff erfolgte. Als Zersetzungsprodukt aus der Messung erscheint folglich elementares Cer plausibel, welches wie jedes Seltenerd-

metall eine hohe Oxidationsempfindlichkeit aufweist. Vor allem die scharfen Signale für CeO_2 aus der Zersetzung von $[\text{Ce}(\text{bdmg})_3]$ (**81**), welche auf eine hohe Kristallinität hinweisen, zeigen deutlich das Potential dieser Verbindung für eine Anwendung in CVD- oder ALD-Prozessen.

Im Weiteren sollte die Bildung von CeO_2 ausgehend von den beiden Verbindungen **81** und **82** näher untersucht werden. Um erste Einblicke in diesen Sachverhalt zu erhalten, wurden beide Komplexe zunächst unter Stickstoffatmosphäre in *n*-Hexan gelöst und dann unter Rühren für eine Stunde Umgebungsluft ausgesetzt. Dafür wurde in beiden Fällen der Stopfen des jeweiligen Schutzgaskolbens entfernt, sodass eine langsame Kontamination des Schutzgases und letztlich auch der Lösungen erfolgte. Die Beobachtungen sind in Abbildung 1.112 am Beispiel von $[\text{Ce}(\text{bidmg})_3]$ (**82**) fotografisch dokumentiert, wobei für $[\text{Ce}(\text{bdmg})_3]$ (**81**) ein analoges Verhalten beobachtet wurde. Ausgehend von einer klaren, gelben Lösung war bereits nach fünf Minuten eine Braunfärbung der Lösung zu erkennen, aus welcher kurz darauf ein gelber Feststoff ausfiel. Die braune Lösung war bereits nach 45 Minuten vollständig in den gelben Feststoff übergegangen, sodass nach einer Stunde eine klare *n*-Hexan-Phase und ein darin unlöslicher, gelber Feststoff vorlagen.

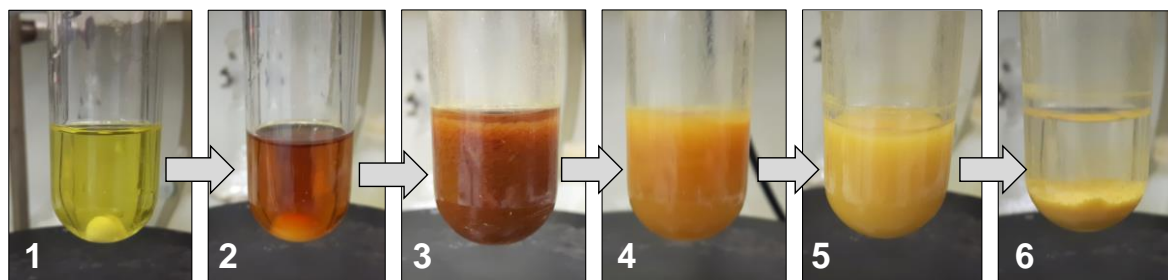


Abbildung 1.112: Zersetzung von $[\text{Ce}(\text{bidmg})_3]$ (**82**) unter Einwirkung von Luft. 1) $[\text{Ce}(\text{bidmg})_3]$ (**82**, 250 mg, 3.84 μmol) in *n*-Hexan (8 mL) unter N_2 -Atmosphäre, 2) 5 min Rühren an Luft, 3) 20 min Rühren an Luft, 4) 45 min Rühren an Luft, 5) 60 min Rühren an Luft, 6) CeO_2 als sich absetzender, gelber Feststoff mit klarer überstehender *n*-Hexan-Phase.

Sowohl für $[\text{Ce}(\text{bdmg})_3]$ (**81**) als auch für $[\text{Ce}(\text{bidmg})_3]$ (**82**) wurden die gelben Feststoffe mittels Filtration von der *n*-Hexan-Phase abgetrennt und mit weiteren Mengen an *n*-Hexan und Diethylether gewaschen. Nach Trocknung der Substanzen im Feinvakuum erfolgte eine Untersuchung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie. Dabei wurden Diffraktogramme mit sehr intensitätsschwachen und stark verbreiterten Signalen erhalten, deren Reflexlagen jedoch auf CeO_2 schließen lassen, was auch im Einklang mit der gelben Farbe steht. Die Feststoffe wurden im statischen Feinvakuum über drei Tage einer Temperatur von 280 °C ausgesetzt, wodurch schärfere Signale in den Diffraktogrammen erhalten werden sollten, was jedoch nicht erfolgreich gelang. Die wesentlich höheren Temperaturen während der Zersetzung in der TGA wurden dabei im Labor nicht nachvollzogen. Untersuchungen der gelben Feststoffe mittels IR-Spektroskopie ergaben ebenfalls Hinweise auf das Vorliegen von leicht verunreinigtem CeO_2 . Die chemische Zusammensetzung der Verunreinigungen konnte dabei nicht ermittelt werden, plausibel wären jedoch organische Verunreinigungen basierend auf den Guanidinat-Einheiten. Eine breite Bande bei $\tilde{\nu} = 3185 \text{ cm}^{-1}$ im IR-Spektrum von **81** kann der Valenzschwingungen von OH-Gruppen zugeordnet werden und deutet auf an CeO_2 haftendes Wasser oder gar dem Vorliegen von $\text{Ce}(\text{O})(\text{OH})_2$ in der Probe hin. Auch die überstehende *n*-Hexan-Phase wurde eingetrocknet und mittels ^1H -NMR-Spektroskopie näher untersucht. Dabei wurden Spektren mit einer Vielzahl an Signalen im aliphatischen Bereich erhalten,

welche keiner Verbindung zugeordnet werden konnten. Der Vollständigkeit halber wurden auch vom erhaltenen Feststoff entsprechende NMR-Experimente durchgeführt, in welchen erwartungsgemäß jedoch keine Resonanzen detektiert wurden, die auf organische Bestandteile schließen ließen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass es im Rahmen dieser Arbeit gelang, zwei nicht literaturbekannte, flüchtige Cer(III)-Komplexe in analysenreiner Form zu erhalten. In beiden Fällen wurde als Zerfallsprodukt durch thermische Einwirkung mikrokristallines CeO_2 nachgewiesen. Auch eine Zersetzung der gelösten Verbindungen unter Einwirkung von Luft führte zur Bildung von CeO_2 , welches jedoch nur eine geringe Kristallinität der Phasen aufwies und darüber hinaus organische Verunreinigungen enthielt. Der direkte Vergleich der thermischen Eigenschaften beider Komplexe zeigte gewisse Vorzüge von $[\text{Ce}(\text{bdmg})_3]$ (**81**) gegenüber $[\text{Ce}(\text{bidmg})_3]$ (**82**), welche sich in einem niedrigeren Schmelzpunkt, einer früheren Zersetzung und dem Erhalt einer kristallineren Phase an CeO_2 als nachweisbares Zersetzungsprodukt äußerten. Vor allem **81** weist mit einer eintretenden Zersetzung von unter $200\text{ }^\circ\text{C}$ ein hohes Anwendungspotential auf und kann mit etablierten Präkursoren (vgl. Abbildung 1.106) konkurrieren. Abzuwägen sind dabei eine teilweise aufwändigere Synthese und die ausgeprägte Hydrolyse- und Oxidations-unbeständigkeit insbesondere von Lösung des $[\text{Ce}(\text{bdmg})_3]$ (**81**).

1.3.6 Beschreibung flüchtiger Indiumkomplexe

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde in einem Teilprojekt der phosphorhaltige Ligand Hdmdpa (**7**) dargestellt (vgl. Kapitel 1.3.1.2) und auf seine komplexchemischen Eigenschaften hin untersucht. Primär standen dabei Metallierungsreaktionen ausgehend vom Kaliumsalz (**12**) mit Elementchloriden der Übergangs- und Seltenerdmetalle im Fokus. Aufgrund des hohen industriellen Interesses an III-V-Halbleitermaterialien, wie beispielsweise InP, sollten flüchtige Komplexe auf Basis von Triel-Verbindungen synthetisiert und auf ihre thermischen Eigenschaften hin untersucht werden. Stellvertretend wurden Komplexe des Indiums untersucht, da in der eigenen Arbeitsgruppe etablierte Synthesen ermittelt und vielversprechende Ergebnisse in Bezug auf Indium-Komplexe mit hydrazinbasierten Ligandsystemen erhalten wurden. Aus entsprechenden Vorarbeiten von PULZ sind eine Reihe heteroleptischer Indium-Komplexe der allgemeinen Form $[\text{InMe}_2(\text{L})]$ mit $\text{L} = \text{bdmf}$, bdma , bdmg und dama bekannt. Darüber hinaus war es möglich von diesen Komplexen entsprechende, flüchtige InMe_3 -Addukte der allgemeinen Form $[\text{InMe}_3\{\text{InMe}_2(\text{L})\}]$ zu erhalten und auf ihre thermischen Eigenschaften hin zu untersuchen (Abbildung 1.113).^[78]

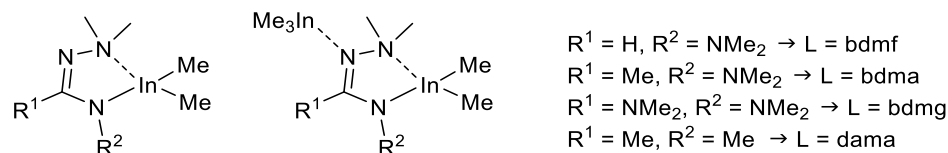
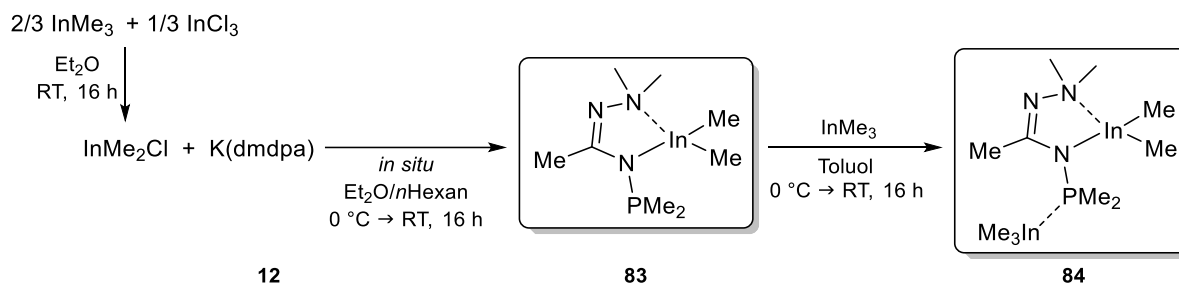


Abbildung 1.113: Aus Vorarbeiten der eigenen Arbeitsgruppe bekannte Dimethyl-Indium-Komplexe mit hydrazinbasierten Liganden (links) und deren InMe_3 -Addukte (rechts).^[78]

Aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse der genannten Vorarbeiten wurden die Syntheserouten zur Generierung eines analogen Indium-Komplexes auf Basis des dmdpa-Liganden und des entsprechenden InMe_3 -Addukts adaptiert. Schema 1.57 zeigt die durchgeführten Synthesen, wobei zunächst die Darstellung von InMe_2Cl über eine Kommutierungsreaktion aus InMe_3 und InCl_3 in Diethylether erfolgte. Die erhaltene Indium-Spezies wurde danach *in situ* mit der Kalium-Verbindung des Liganden (**12**) in einer Salzeliminierungsreaktion zur Zielverbindung $[\text{InMe}_2(\text{dmdpa})]$ (**83**) umgesetzt. Diese wurde nach der Aufarbeitung mittels Sublimation im Feinvakuum bei 50°C als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 86% erhalten. Für die Erzeugung des InMe_3 -Adduktes (**84**) wurde **83** mit äquimolaren Mengen InMe_3 in Toluol versetzt und einer Reaktionszeit von 16 Stunden unterzogen. Nach Eintrocknen des Reaktionsgemischs konnte $[\text{InMe}_3\{\text{InMe}_2(\text{dmdpa})\}]$ (**84**) mit einer Ausbeute von 95% als schwach gelber Feststoff erhalten und mittels Sublimation im Feinvakuum bei 50°C analysenrein isoliert werden. Sowohl $[\text{InMe}_2(\text{dmdpa})]$ (**83**) als auch $[\text{InMe}_3\{\text{InMe}_2(\text{dmdpa})\}]$ (**84**) wurden mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, ^{31}P -NMR- und IR-Spektroskopie sowie mittels EI(+)-Massenspektrometrie, Einkristallstrukturanalyse, Elementaranalyse und TGA/SDTA charakterisiert.



Schema 1.57: Darstellung von $[\text{InMe}_2(\text{dmdpa})]$ (**83**) und $[\text{InMe}_3\{\text{InMe}_2(\text{dmdpa})\}]$ (**84**).

In den ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen von $[\text{InMe}_2(\text{dmdpa})]$ (**83**) wurden vier Signale bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{H}} = 2.31, 2.21, 1.05$ und -0.07 ppm in einem Verhältnis von 3:6:6:6 detektiert. Das am weitesten tieffeldverschobene Signal entspricht dabei der Methyl-Gruppe am quartären Kohlenstoffatom, welches infolge einer $^4J_{\text{HP}}$ -Kopplung zum Phosphorkern in ein Dublett aufspaltet. Auch das Signal bei $\delta_{\text{H}} = 1.05$ ppm spaltet infolge einer $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplung zu einem Dublett auf und kann der PMe_2 -Gruppe zugeordnet werden. Das am weitesten hochfeldverschobene Signal wird durch die Resonanz der Methyl-Gruppen am Indiumatom erzeugt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erfahren die Signale der Methyl-Gruppen der PMe_2 -Einheit, der Methyl-Gruppe am quartären Kohlenstoffatom und jenes Signal für das quartäre Kohlenstoffatom infolge einer Kopplung der Kohlenstoffkerne mit dem Phosphorkern ebenfalls eine Aufspaltung in Dubletts. Im protonenentkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum wurde ein Signal in Form eines Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 27.7$ ppm detektiert. Die Spektren für das Addukt $[\text{InMe}_3\{\text{InMe}_2(\text{dmdpa})\}]$ (**84**) sind bis auf geringe Unterschiede in den chemischen Verschiebungen vergleichbar mit den Spektren von **83**. Das Vorliegen einer zusätzlichen InMe_3 -Einheit im Molekülverbund konnte dabei anhand eines weiteren Signals bei $\delta_{\text{H}} = 0.04$ ppm mit einem Integral von neun detektiert werden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **84** wurde ein Singulett bei $\delta_{\text{P}} = 22.6$ ppm detektiert, dessen leichte Hochfeldverschiebung im Vergleich zu **83** auf die bereits

vorweggenommene Koordination der zusätzlichen InMe_3 -Einheit am Phosphoratom zurückgeführt werden kann.

Die EI(+)-massenspektrometrischen Untersuchungen beider Verbindungen lieferten ein hochaufgelöstes Signal für den Molekülionenpeak von $[\text{InMe}_2(\text{dmdpa})]$ (**83**) bei $m/z = 305.0512$ (ber.: $m/z = 305.0512$) sowie ein weiteres, intensitätsstarkes Signal für die InMe_2 -Gruppe bei etwa $m/z = 144$. Für $[\text{InMe}_3\{\text{InMe}_2(\text{dmdpa})\}]$ (**84**) konnte hingegen kein Molekülionenpeak detektiert werden, was an der labilen Bindung des Phosphoratoms zu der InMe_3 -Einheit liegt. Der Basispeak entspricht dem Signal des InMe_2 -Fragmentes bei etwa $m/z = 144$. Da dieses Fragment in beiden Verbindungen mit hoher Intensität detektiert wurde, muss von einer hohen Stabilität dieser Einheit ausgegangen werden. Dies könnte sich aufgrund der Metall-Kohlenstoff-Bindung nachteilig in Bezug auf die Abscheidung von elementarem Indium, Indiumnitrid oder Indiumphosphit auswirken.

Von $[\text{InMe}_2(\text{dmdpa})]$ (**83**) und $[\text{InMe}_3\{\text{InMe}_2(\text{dmdpa})\}]$ (**84**) konnten geeignete Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse erhalten werden. Farblose Kristalle von Komplex **83** fielen dabei bereits nach Eindampfen des *n*-Hexan-Filtrats aus der Aufarbeitung des Reaktionsgemischs an. Die Kristalle von Komplex **84** wurden hingegen in Form klarer gelber Blöcke durch Sublimation im Feinvakuum bei 40 °C erhalten. $[\text{InMe}_2(\text{dmdpa})]$ (**83**) kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das InMe_3 -Addukt **84** kristallisierte im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Pnma$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle und einem halben Komplexmolekül in der asymmetrischen Einheit. Dabei liegt das Ligandrückgrat auf einer gedachten Linie mit der InMe_3 -Einheit, sodass das halbe Komplexmolekül an dieser Achse gespiegelt und somit vervollständigt wird. Die Molekülstrukturen beider Komplexe **83** und **84** sind in Abbildung 1.114 gezeigt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1.37 gegenübergestellt.

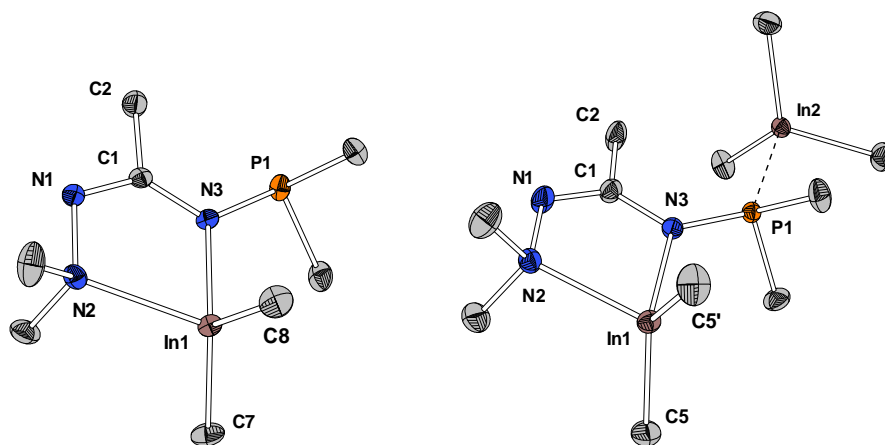


Abbildung 1.114: Molekülstrukturen von $[\text{InMe}_2(\text{dmdpa})]$ (**83**) und $[\text{InMe}_3\{\text{InMe}_2(\text{dmdpa})\}]$ (**84**) im Festkörper. Wasserstoffatome sind wegen der besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

In beiden Komplexen **83** und **84** wird das In1 -Atom verzerrt tetraedrisch von je zwei Methyl-Gruppen sowie von den Stickstoffatomen N2 und N3 koordiniert. Der Bisswinkel des Liganden N2-In1-N3 ist für beide Verbindungen mit etwa 75.4° (**83**) und 75.2° (**84**) nahezu gleich groß. Die Bindungslängen der Methyl-Gruppen am In1 -Atom liegen jeweils im selben Bereich, wie sie bereits für analoge Komplexe von PULZ beschrieben

wurden.^[78] Unter den koordinierenden Stickstoffatomen weisen In1-N2 mit etwa 2.28 Å (**83**) und 2.27 Å (**84**) längere Bindungen auf als für In1-N3 mit etwa 2.16 Å (**83**) und 2.20 Å (**84**) gefunden werden. Folglich kann der In1-N2-Bindung ein dativer und der In1-N3-Bindung ein kovalenter Bindungscharakter zugeordnet werden. Die Bindungslängen von C1-N1 und C1-N3 sind länger als für C-N-Doppelbindungen zu erwarten und weisen auf eine Delokalisation von Elektronendichte im Ligandrückgrat hin.^[93] Beide Komplexe unterscheiden sich geringfügig in der Länge der N3-P1-Bindung, welche in [InMe₂(dmdpa)] (**83**) mit etwa 1.72 Å länger als jene in [InMe₃{InMe₂(dmdpa)}] (**84**) mit etwa 1.67 Å ist. Dies ist eine direkte Folge der zusätzlichen Koordination der LEWIS-sauren InMe₃-Einheit an das LEWIS-basische Phosphoratom. Die koordinative Bindung der InMe₃-Einheit an das P1-Atom ist infolge der abstoßenden Wechselwirkungen der Wasserstoffatome am C2-Atom und jenen der Methyl-Einheiten um das In2-Atom mit etwa 2.71 Å sehr lang, liegt aber im selben Bereich für analoge, von PULZ beschriebene Komplexe dieser Art.^[78]

Tabelle 1.37: Bindungslängen und -winkel für [InMe₂(dmdpa)] (**83**) und [InMe₃{InMe₂(dmdpa)}] (**84**).

	83 / Å	84 / Å		83 / °	84 / °
In1-N2	2.283(4)	2.272(2)	N2-In1-N3	75.36(13)	75.24(9)
In1-N3	2.165(4)	2.201(2)	N3-In1-C7/C5	112.81(15)	110.28(8)
In1-C7/C5	2.151(4)	2.153(2)	N3-In1-C8/C5'	112.24(16)	110.28(8)
In1-C8/C5'	2.149(4)	2.153(2)	N2-In1-C7/C5	107.30(16)	107.19(7)
C1-C2	1.517(6)	1.510(5)	N2-In1-C8/C5'	107.53(15)	107.19(7)
C1-N1	1.314(6)	1.299(5)	C1-N3-P1	120.9(3)	123.5(2)
C1-N3	1.346(6)	1.367(4)	C1-N1-N2	113.3(3)	114.5(2)
N1-N2	1.450(5)	1.456(4)	P1-N3-In1	126.31(19)	124.86(13)
N3-P1	1.717(4)	1.678(3)	C2-C1-N1	112.3(4)	112.6(3)
In2-P1	-	2.7092(9)	N3-P1-In2	-	131.35(9)

Sowohl [InMe₂(dmdpa)] (**83**) als auch [InMe₃{InMe₂(dmdpa)}] (**84**) wurden Untersuchungen im Hinblick auf ihre thermischen Eigenschaften mittels TGA/SDTA untersucht. Die erhaltenen Messkurven sind in Abbildung 1.115 gezeigt, die dazugehörigen Kenngrößen sind in Tabelle 1.38 gegenübergestellt.

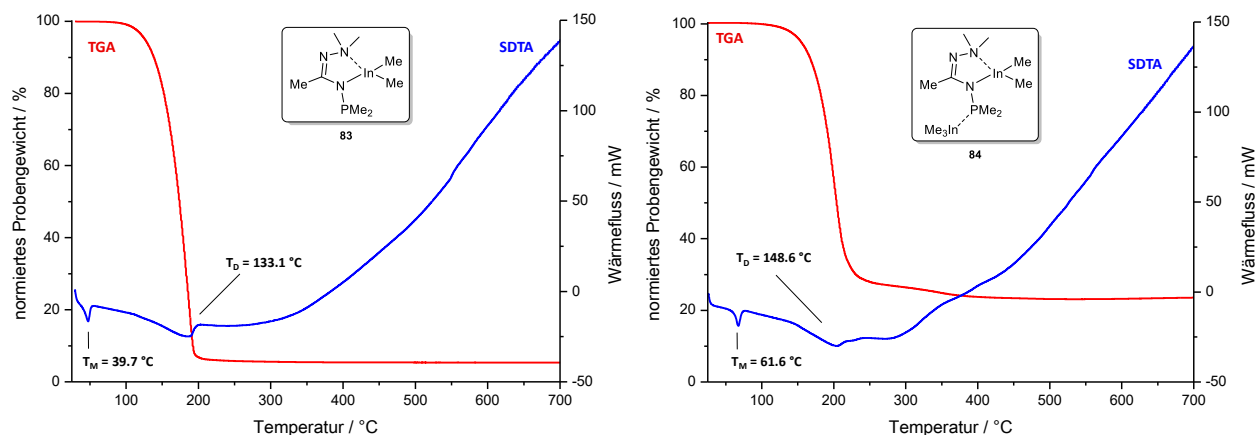


Abbildung 1.115: TGA- (rot) und SDTA-Kurve (blau) von [InMe₂(dmdpa)] (**83**, links) und [InMe₃{InMe₂(dmdpa)}] (**84**, rechts) (25 °C → 700 °C, 10 K/min, N₂: 30 mL/min).

Tabelle 1.38: Kenngrößen aus TGA und SDTA für $[\text{InMe}_2(\text{dmdpa})]$ (**83**, $\omega(\text{In}) = 37.6\%$) und $[\text{InMe}_3\{\text{InMe}_2(\text{dmdpa})\}]$ (**84**, $\omega(\text{In}) = 49.4\%$).

	$[\text{InMe}_2(\text{dmdpa})]$ (83)	$[\text{InMe}_3\{\text{InMe}_2(\text{dmdpa})\}]$ (84)
3%-Abbau / °C	117.9	145.3
T_{MA} / °C	186.6	202.2
Gesamtmasseabbau / %	95.6	76.8
$T_{\text{M}}(\text{Onset})$ / °C	39.7	61.6
$T_{\text{D}}(\text{Onset})$ / °C	133.1	148.6
25 °C \rightarrow 700 °C, 10 K/min, N_2 : 30 mL/min.		

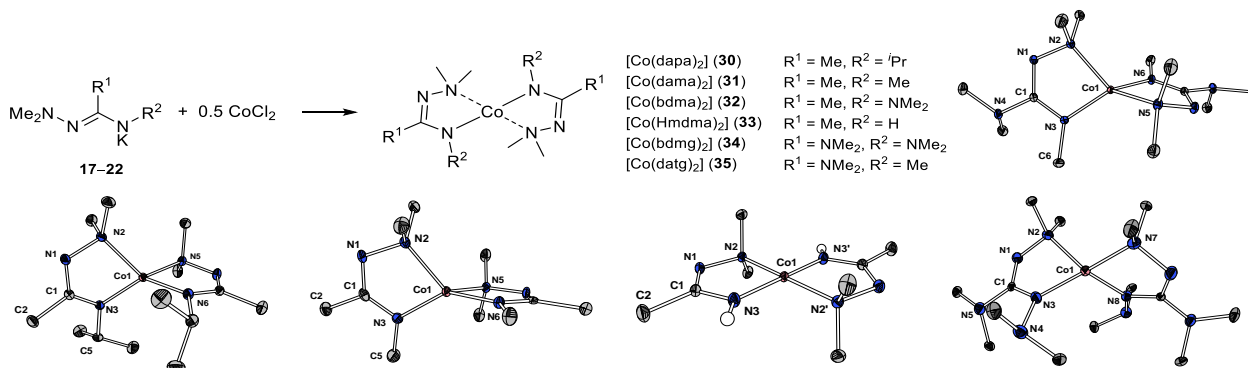
Beide Indium-Komplexe weisen einen einstufigen Abbau auf. Der 3%-Abbau liegt für $[\text{InMe}_2(\text{dmdpa})]$ (**83**) mit $T = 117.9$ °C niedriger als für $[\text{InMe}_3\{\text{InMe}_2(\text{dmdpa})\}]$ (**84**) mit $T = 145.3$ °C. Die maximale Abbaugeschwindigkeit wird von Komplex **83** bei $T_{\text{MA}} = 186.6$ °C früher erreicht, als von Komplex **84** mit $T_{\text{MA}} = 202.2$ °C. Beide Komplexe besitzen einen Schmelzpunkt bei weit unter 100 °C, welcher sie für eine potentielle Anwendung in ALD- und/oder CVD-Prozessen attraktiv macht. Der höhere Schmelzpunkt des InMe_3 -Adduktes (**84**) mit $T_{\text{M}}(\text{Onset}) = 61.6$ °C gegenüber dem von **83** mit $T_{\text{M}}(\text{Onset}) = 39.7$ °C ist dabei sowohl mit dem höheren Molekulargewicht als auch mit der höheren Symmetrie im kristallinen Festkörper verbunden. Der Zersetzungspunkt beider Komplexe unterscheidet sich um etwa 15 °C. Während des Experimentes wurde unter thermischer Einwirkung ein Teil der Probe sublimiert bzw. verdampft, was anhand des jeweils hohen Gesamtmasseabbaus erkennbar ist. Dieser liegt in beiden Fällen unter dem zu erwartenden Wert für elementares Indium. Im Fall von $[\text{InMe}_2(\text{dmdpa})]$ (**83**) wurde aufgrund des Gesamt-masseabbaus von fast 96% kein Rückstand erhalten, letztere konnte folglich nicht weiter untersucht werden. Für $[\text{InMe}_3\{\text{InMe}_2(\text{dmdpa})\}]$ (**84**) konnte zwar ein Rückstand erhalten werden, es wurden jedoch keine mikrokristallinen Phasen im RPD-Experiment nachgewiesen.

Im Rahmen dieses Teilprojektes konnte gezeigt werden, dass auf Basis des phosphorhaltigen dmdpa-Liganden der flüchtige Dimethyl-Indium-Komplex $[\text{InMe}_2(\text{dmdpa})]$ (**83**) sowie das entsprechende flüchtige InMe_3 -Addukt $[\text{InMe}_3\{\text{InMe}_2(\text{dmdpa})\}]$ (**84**) erhalten werden kann. Beide Verbindungen weisen sehr niedrige Schmelzpunkte von unter 62 °C sowie niedrige Zersetzungstemperaturen von unter 150 °C auf und stellen somit eine interessante Alternative zu etablierten Indium-Präkursoren dar.

1.4 ZUSAMMENFASSUNG

Gegenstand dieses Kapitels war die Synthese, Charakterisierung und Ermittlung der thermischen Eigenschaften von flüchtigen Metallkomplexen auf Basis von *N*-Amino- bzw. *N*-Organo-Amidinat- und -Guanidinat-Liganden. Dabei standen insbesondere Verbindungen des Cobalts und des Rutheniums im Fokus der Untersuchungen. Die grundlegende Motivation bestand in der Evaluierung dieser Komplexe als alternative Präkursoren für ALD- und/oder (MO)CVD-Prozesse. Der Einfluss struktureller Unterschiede innerhalb verschiedener Ligandklassen wurde herausgearbeitet, um Komplexe mit besonders vielversprechenden Eigenschaften zu ermitteln. Die Zielverbindungen sollten idealerweise einen niedrigen Schmelzpunkt und eine gewisse thermische Stabilität in einem nicht zu geringen Temperaturfester aufweisen, um eine verlässliche und reproduzierbare Verdampfbarkeit zu ermöglichen.

In Bezug auf flüchtige Cobalt-Komplexe mit *N*-Amino-Amidinat- und -Guanidinat-Liganden konnten die Verbindungen [Co(dapa)₂] (**30**), [Co(dama)₂] (**31**), [Co(bdma)₂] (**32**), [Co(Hmdma)₂] (**33**), [Co(bdmg)₂] (**34**) und [Co(datg)₂] (**35**) über eine Salzeliminierung aus der entsprechenden Kaliumverbindung (**17–22**) des protonierten Liganden und CoCl₂ erhalten und charakterisiert werden (Schema 1.58). Komplex **32** war aus Vorarbeiten bekannt und wurde zur Untersuchung der thermischen Eigenschaften erfolgreich reproduziert.

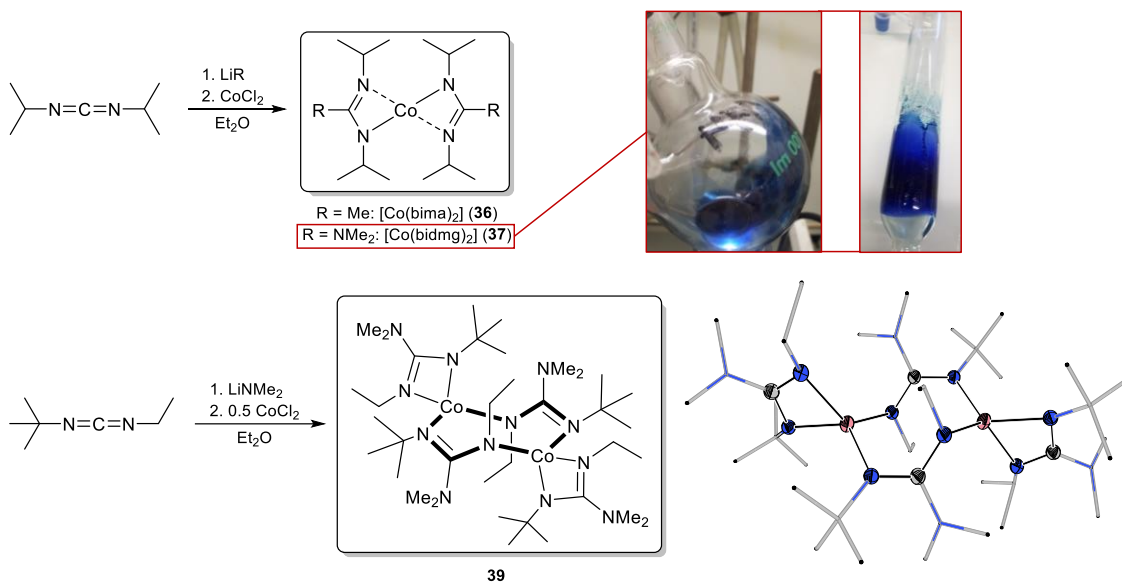


Schema 1.58: Erfolgreich dargestellte, charakterisierte und thermisch untersuchte Cobalt-Komplexe mit *N*-Amino-Amidinat- und -Guanidinat-Liganden (**30–35**).

Die Cobalt-Komplexe **30–35** liegen als im Feinvakuum jeweils unter 100 °C unzersetzt sublimierbare Feststoffe vor. Die thermogravimetrischen Untersuchungen zeigten, dass die Komplexe einer einstufigen Zersetzung bei 187–225 °C unterliegen, wobei der jeweils hohe Gesamtmasseabbau auf einen simultan zum Zersetzungsprozess verlaufenden Verdampfungsprozess bei Normaldruck hindeutet. Eine Zersetzung bei niedrigeren Temperaturen ließ sich bei zusätzlichen NMe₂-Einheiten im Ligandrückgrat, welche über instabile N-N-Einfachbindungen gebunden sind, erkennen. Mit Ausnahme von [Co(Hmdma)₂] (**33**) zeigten alle Verbindungen einen Schmelzpunkt. Dieser lag für **30**, **31**, **34** bzw. **35** unter 100 °C, wohingegen jener von [Co(bdma)₂] (**32**)

deutlich höher beobachtet wurde. Dies lässt sich auf das Vorliegen einer höher symmetrischen Kristall- und Molekülstruktur zurückführen. Im Allgemeinen korrelieren höhere Schmelzpunkte mit einem steigenden Molekulargewicht. Im Zersetzungsrückstand konnte mit Ausnahme von $[\text{Co}(\text{Hmdma})_2]$ (**33**) jeweils eine mikrokristalline Phase von elementarem Cobalt im Röntgenpulverdiffraktogramm ermittelt werden.

Im Weiteren konnten die klassischen *N*-Organo-Amidinat- und -Guanidinat-Komplexe $[\text{Co}(\text{bima})_2]$ (**36**) und $[\text{Co}(\text{bidmg})_2]$ (**37**) sowie der dinukleare Komplex $[\text{Co}_2(\text{tedmg})_4]$ (**39**) dargestellt werden. Komplex **36** war literaturbekannt und wurde lediglich zu Vergleichszwecken reproduziert. Die Synthesen gelangten ausgehend von dem entsprechenden Carbodiimid und MeLi bzw. LiNMe_2 in einer Eintropfreaktion, wobei zum *in situ* entstehenden Lithium-Amidinat bzw. -Guanidinat CoCl_2 gegeben wurde (Schema 1.59). Die Zielverbindungen konnten mittels Sublimation (**36**, **39**) und Kondensation (**37**) analysenrein isoliert, charakterisiert und auf ihre thermischen Eigenschaften hin untersucht werden. $[\text{Co}(\text{bidmg})_2]$ (**37**) und $[\text{Co}(\text{bima})_2]$ (**36**) zeigten nahezu einen ähnlich niedrigen Schmelzpunkt (**36**: 47.5 °C, **37**: 53.9 °C) und eine Zersetzung bei jeweils etwa 200 °C. Die beiden Verbindungen waren sowohl mittels Sublimation im Feinvakuum, als auch mittels Kondensation im Feinvakuum in die Gasphase überführbar. Komplex **37** wies darüber hinaus ein breites Temperaturfenster von 74 °C auf, in welchem eine zersetzungsfreie Verdampfung möglich ist. Die dinukleare, vergleichsweise schwer flüchtige Spezies $[\text{Co}_2(\text{tedmg})_4]$ (**39**) bildete sich als thermodynamisch stabilste Modifikation aufgrund der unterschiedlichen *N*-Substituenten. Eine Verringerung der Symmetrie des Ligandrückgrats bei gleichem Molekulargewicht führte nicht wie erwartet zu einer Erniedrigung des Schmelzpunkts, sondern zum gegenteiligen Effekt.



Schema 1.59: Darstellung der Cobalt-Komplexe **36**, **37** und **39** mit klassischen *N*-Organo-Amidinat- und -Guanidinat-Liganden. Foto oben rechts: Komplex **37** in der Schmelze bei 60 °C und Kondensat von **37**.

Ein Vergleich von Komplexen mit *N*-Amino- und *N*-Organo-substituierten Amidinat-Liganden zeigte, dass bei nahezu gleichem Molekulargewicht die klassischen Amidinat-Komplexe einen niedrigeren Schmelz- und Zersetzungspunkt aufweisen als entsprechende hydrazinbasierte Analoga. Dem gegenüber stehen die *N*-Amino- und *N*-Organo-substituierten Guanidinat-Liganden, welche für Verbindungen mit etwa gleichem Molekular-

gewicht stets einen früheren Zerfall der hydrazinbasierten Komplexe im Vergleich zu den klassischen zeigten. Dieser Befund kann als *Proof of Concept* angesehen werden, dass die hydrazinbasierten Verbindungen aufgrund ihrer instabilen N-N-Bindungen einer erwartungsgemäß früher eintretenden Zersetzung unterliegen.

Drei Klassen flüchtiger Ruthenium(II)-Komplexe wurden dargestellt und ihre thermischen Eigenschaften hin untersucht. Die in Abbildung 1.116 gezeigten Ruthenium-Carbonyl-, -Aren- und -Cyclopentadienyl-Komplexe mit hydrazinbasierten Amidinat- oder Guanidinat-Liganden wurden erstmalig synthetisiert.

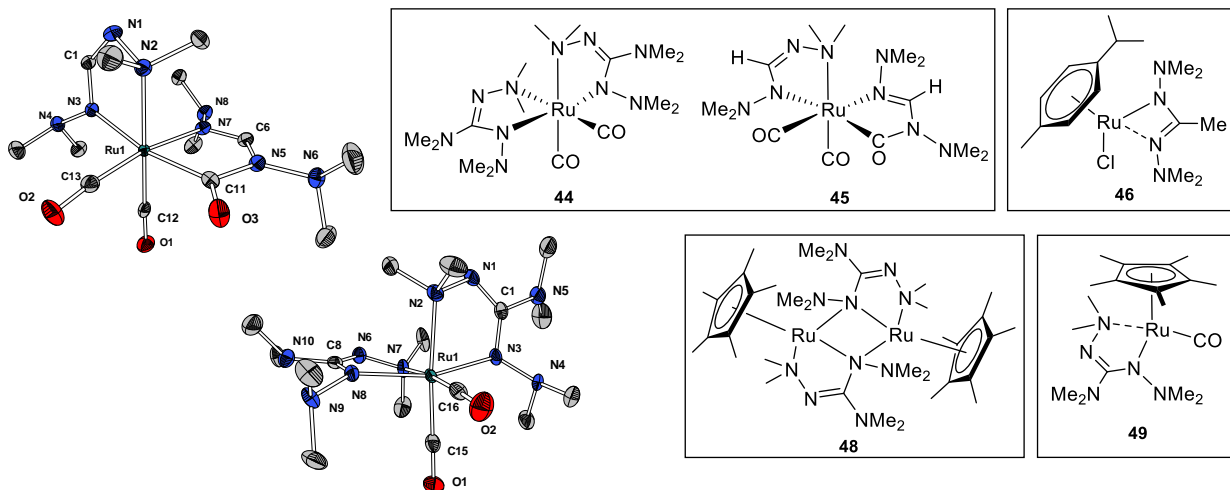
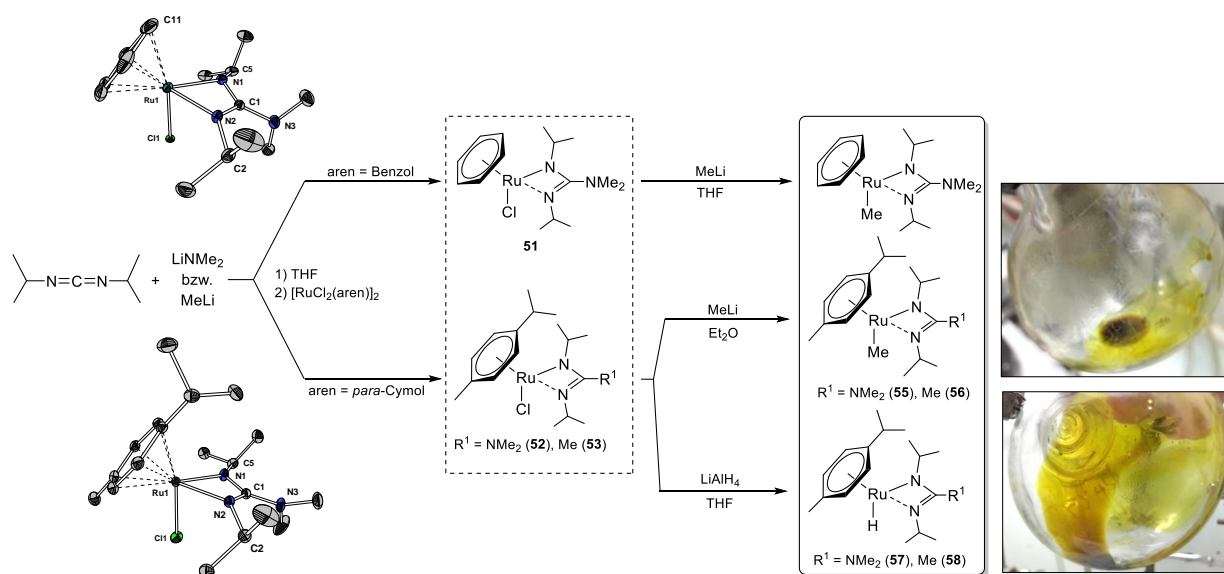


Abbildung 1.116: Erhaltene, charakterisierte und auf ihre thermischen Eigenschaften hin untersuchte Ruthenium(II)-Komplexe mit *N*-Amino-Amidinat- bzw. -Guanidinat-Liganden.

Die beiden Ruthenium-Carbonyl-Komplexe $[\text{Ru}(\text{bdmg})_2(\text{CO})_2]$ (**44**) und $[\text{Ru}(\text{bdmf})(\text{bdmf-CO})(\text{CO})_2]$ (**45**) wurden erhalten, wobei für **45** die Insertion eines CO-Moleküls in eine Ru-N-Bindung unter Ausbildung eines Carbamoyls beobachtet wurde. Beide Verbindungen lassen sich im Hochvakuum ($5 \cdot 10^{-7}$ mbar) bei 120 °C sublimieren. Mittels TGA/SDTA konnte jeweils ein zweistufiger Abbau bei knapp unter 200 °C ermittelt werden. In den Rückständen aus den thermogravimetrischen Analysen wurde jeweils eine mikrokristalline Phase von elementarem Ruthenium nachgewiesen. Aufgrund der relativ niedrigen Schmelztemperaturen (**44**: 96.3 °C, **45**: 122.5 °C) konnte in beiden Fällen ein breites Temperaturfenster von etwa 72 °C (**44**) und 52 °C (**45**) für eine zersetzungsfreie Verdampfung bei Normaldruck definiert werden. Durch entsprechende Messungen unter isothermen Bedingungen wurden für **45** Verdampfungsraten von 5% bei 120 °C und von knapp 22% bei 150 °C jeweils innerhalb einer Stunde ermittelt. Der Ruthenium-Aren-Komplex $[\text{RuCl}(p\text{-cymol})(\text{bdma})]$ (**46**) zeigte eine nicht definierte Zersetzung über einen Temperaturbereich von mehreren hundert Grad Celsius, was diese zudem halogenhaltige Verbindung für eine Anwendung nicht attraktiv macht. Versuche, den Chlorido- gegen einen Hydrido-Liganden zu substituieren, scheiterten. Komplexe mit Cyclopentadienyl-Liganden wurden über die Umsetzung von $[\text{RuCl}(\text{Cp}^*)]_4$ mit $\text{K}(\text{bdmg})$ (**21**) in Form des dinuklearen Komplexes $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{bdmg})]_2$ (**48**) erhalten, welcher keinerlei Flüchtigkeit aufwies. Unter Einleitung von CO-Gas wurde darüber hinaus der monomere Komplex $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{bdmg})(\text{CO})]$ (**49**) erhalten. Dieser zeigte in der TGA einen zweistufigen Abbau und zersetzte sich zu mikrokristallinem, elementarem Ruthenium. Die niedrige Schmelztemperatur von 78 °C

und ein breites Temperaturfenster von etwa 100 °C für eine zersetzungsfreie Verdampfung machen diese Verbindung als alternativen Präkursor für ALD- und/oder CVD-Prozesse interessant.

Als weitere Klasse flüchtiger Ruthenium-Komplexe wurden solche mit *N*-Organo-Amidinat- und -Guanidinat-Liganden (L) des Typs [RuX(aren)(L)] dargestellt, charakterisiert und auf ihre thermischen Eigenschaften hin untersucht. Die Darstellung der jeweiligen [Ru]Cl-Vorstufe **51–53** erfolgte über die Reaktion der jeweiligen Carbodiimid-Vorstufe mit MeLi oder LiNMe₂ und direkter Umsetzung mit den jeweiligen Ruthenium-Präkursoren. Die Komplexe **51–53** fielen als sublimierbare Feststoffe an. Untersuchungen mittels TGA/SDTA wiesen jeweils auf einen quasi-einstufigen Abbau der Verbindungen hin. Im Fall der *para*-Cymol-Derivate **52** und **53** wurden verhältnismäßig niedrige Schmelzpunkte von 77.0 °C (**52**) und 61.0 °C (**53**) bestimmt, wohingegen Komplex **51** einen Schmelzpunkt bei 143.9 °C aufwies.

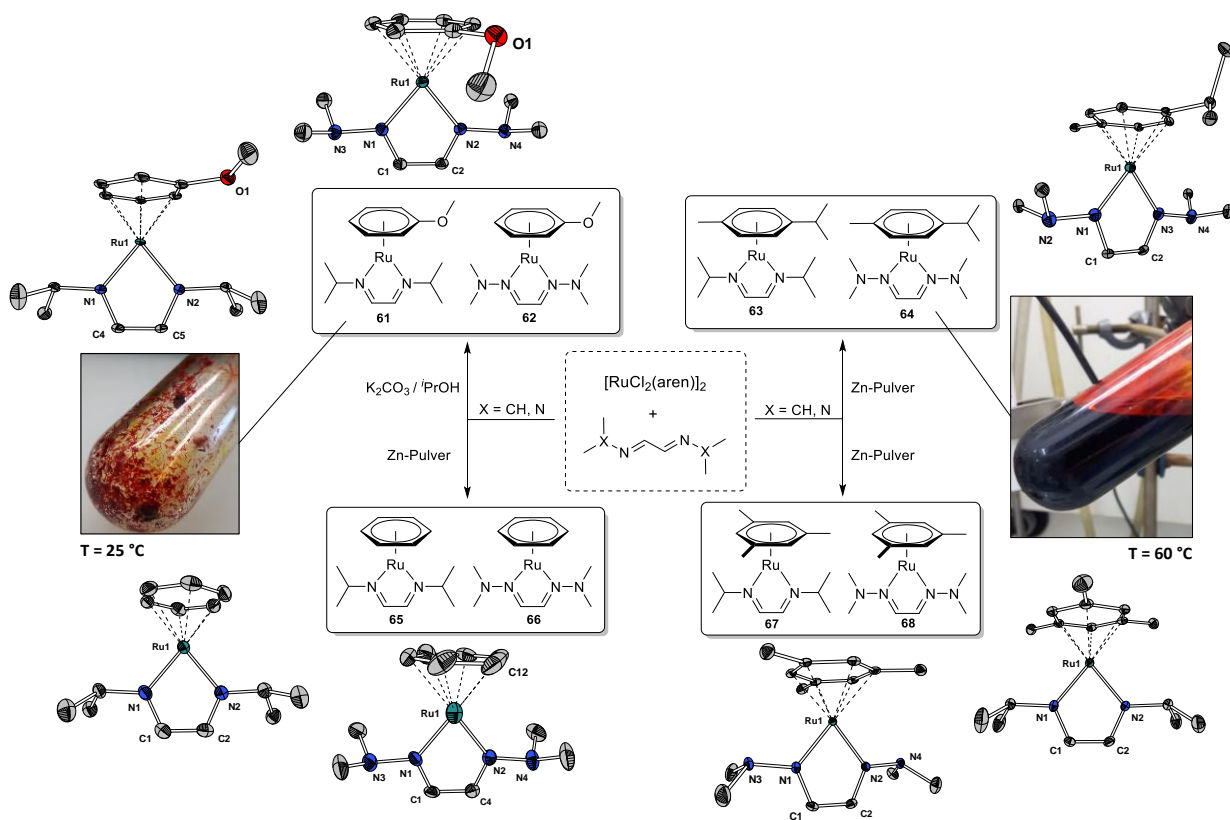


Schema 1.60: Darstellung flüchtiger Ruthenium-Komplexe des Typs [RuX(aren)(L)] mit X = monoanionischer Ligand, aren = Benzol, *para*-Cymol, L = *N*-Organo-Amidinat- (bima) bzw. -Guanidinat-Ligand (bidmg).

Ausgehend von [RuCl(benzol)(bidmg)] (**51**) war es nicht möglich den Chlorido- durch einen Hydrido-Liganden zu substituieren. Erfolgreich verlief die Substitution durch eine Methyl-Gruppe über die Umsetzung von **51** mit MeLi zu [RuMe(benzol)(bidmg)] (**54**). Analoge Umsetzungen der [Ru]Cl-Vorstufen **52** und **53** führten zu den entsprechenden Zielverbindungen [RuMe(*p*-cymol)(bidmg)] (**55**) und [RuMe(*p*-cymol)(bima)] (**56**). Während **55** und **56** bei Raumtemperatur in der flüssigen Phase vorlagen, stellt **54** einen niedrig schmelzenden Feststoff dar ($T_M(\text{Onset}) = 85.1\text{ °C}$). Untersuchungen der Verbindungen **54–56** mittels TGA/SDTA zeigten jeweils einen einstufigen Abbau in einem Temperaturbereichs von 160–225 °C. Von [RuMe(*p*-cymol)(bima)] (**56**) wurden thermogravimetrische Untersuchungen unter isothermen Bedingungen bei Normaldruck durchgeführt. Etwa 20 °C unter dem 3%-Abbau ($T = 127\text{ °C}$) wurde eine zersetzungsfreie Verdampfung mit etwa 11% Gesamtmasseverlust innerhalb einer Stunde beobachtet. Hingegen zeigte eine isotherme Messung bei etwa 20 °C unterhalb des Zersetzungspunkts ($T = 204\text{ °C}$) eine Zersetzung während der Verdampfung. Ausgehend von den [Ru]Cl-Vorstufen **52** und **53** wurde über die Umsetzungen mit LiAlH₄ auch die Substitution des Chlorido- durch einen Hydrido-Liganden realisiert. Die bei Raumtemperatur flüssigen Komplexe

[RuH(*p*-cymol)(bidmg)] (**57**) und [RuH(*p*-cymol)(bima)] (**58**) zeigten in der TGA/SDTA einen einstufigen Abbau bei unter 200 °C. Die [Ru]Me- und [Ru]H-Spezies weisen eine gute Verdampfbarkeit und eine definierte Zersetzung bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen und somit ein hohes Potential für eine Anwendbarkeit als Präkursoren in ALD- und/oder CVD-Prozessen auf.

Im dritten Ruthenium-Teilprojekt wurden flüchtige Ruthenium(0)-Verbindungen des Typs [Ru(aren)(^RDAD)] untersucht (Schema 1.61). Die acht Zielverbindungen [Ru(anisol)(ⁱPrDAD)] (**61**), [Ru(anisol)(^{NMe2}DAD)] (**62**), [Ru(*p*-cymol)(ⁱPrDAD)] (**63**), [Ru(*p*-cymol)(^{NMe2}DAD)] (**64**), [Ru(benzol)(ⁱPrDAD)] (**65**), [Ru(benzol)(ⁱPrDAD)] (**66**), [Ru(mesitylen)(ⁱPrDAD)] (**67**) und [Ru(mesitylen)(ⁱPrDAD)] (**68**) wurden erhalten und auf ihre thermischen Eigenschaften hin untersucht. Die Darstellung von **61** und **62** gelang ausgehend von dem jeweiligen Diazadien-Liganden und dem Präkursor [RuCl₂(anisol)]₂ in einem Gemisch aus K₂CO₃ in *iso*-Propanol als Reduktionsmittel, die Darstellung der Komplexe **63–68** wurde hingegen über die Zugabe von Zink-Pulver realisiert (Schema 1.61).



Schema 1.61: Darstellung der Ruthenium(0)-Komplexe des Typs [Ru(aren)(^RDAD)] mit aren = Anisol, *para*-Cymol, Benzol, Mesitylen und R = ⁱPr, NMe₂.

Die bei Raumtemperatur festen Ruthenium-Komplexe **61–68** konnten mittels Sublimation oder Kondensation im Feinvakuum bei 120 °C aufgereinigt werden. Die Schmelzpunkte lagen mit Ausnahme von dem symmetrisch substituierten Aren-Komplexen [Ru(benzol)(ⁱPrDAD)] (**65**) und [Ru(mesitylen)(ⁱPrDAD)] (**67**) unter 100 °C, wobei [Ru(*p*-cymol)(ⁱPrDAD)] (**63**) und [Ru(*p*-cymol)(^{NMe2}DAD)] (**64**) die niedrigsten Schmelzpunkte von

38 °C (**63**) und 55 °C (**64**) aufwiesen. Die Komplexe **61–68** zeigten in der TGA jeweils einen einstufigen Abbau mit hohem Gesamtmasseverlust auf, welcher auf eine zur Zersetzung simultan verlaufenden Verdampfung zurückzuführen ist. Bei isothermen Messbedingungen zeigte $[\text{Ru}(p\text{-cymol})(^{\text{NMe}_2}\text{DAD})]$ (**64**) bei 175 °C eine Verdampfung mit einem Gesamtmasseverlust von fast 41% innerhalb einer Stunde, was in Kombination mit dem niedrigen Schmelzpunkt das hohe Potential dieser Verbindung für eine Anwendung zeigt. Ferner wurde festgestellt, dass der Diazadien-Ligand kaum Einfluss auf die thermischen Eigenschaften der Zielverbindungen hat. Hingegen ist die Wahl des Aren-Liganden ausschlaggebend, da beispielsweise der weniger symmetrische *para*-Cymol-Ligand zu Komplexen mit den niedrigsten Schmelzpunkten führte.

Im letzten Teil dieses Kapitels wurden ausgewählte Übergangsmetall-, Seltenerdmetall- und Hauptgruppen-Komplexe auf Basis von *N*-Amino-Guanidinat-Liganden untersucht. Die neuen homoleptischen Verbindungen $[\text{Mn}(\text{bdmg})_2]$ (**69**), $[\text{Fe}(\text{bdmg})_2]$ (**70**), $[\text{Ni}(\text{bdmg})_2]$ (**71**), $[\text{Ni}(\text{datg})_2]$ (**72**), $[\text{Pd}(\text{bdmg})_2]$ (**73**), $[\text{Zn}(\text{bdmg})_2]$ (**76**), $[\text{Zn}(\text{datg})_2]$ (**77**), $[\text{Y}(\text{bdmg})_3]$ (**78**), $[\text{Ce}(\text{bdmg})_3]$ (**81**) sowie der hexamere Kupfer(I)-Komplex $[\text{Cu}(\text{bdmg})_6]$ (**75**) wurden synthetisiert. Für Vergleichszwecke wurden darüber hinaus der bislang unbekannte Yttrium-Amidinat-Komplex $[\text{Y}(\text{dmdpa})_3]$ (**79**) und der nicht literaturbekannte *N*-Organo-Guanidinat-Komplex $[\text{Ce}(\text{bidmg})_3]$ (**82**) synthetisiert. Ferner wurden $[\text{InMe}_2(\text{dmdpa})]$ (**83**) und dessen InMe_3 -Addukt $[\text{InMe}_3\{\text{InMe}_2(\text{dmdpa})\}]$ (**84**) dargestellt. Alle Verbindungen wurden analysenrein als im Feinvakuum sublimierbare Feststoffe erhalten, charakterisiert und auf ihre thermischen Eigenschaften hin untersucht. Mit Ausnahme von $[\text{Fe}(\text{bdmg})_2]$ (**70**) und $[\text{Pd}(\text{bdmg})_2]$ (**73**) weisen alle Verbindungen einen einstufigen Abbau auf. Für alle Komplexe mit Ausnahme von $[\text{Cu}(\text{bdmg})_6]$ (**75**) konnte ein Schmelzpunkt detektiert werden. Für die Verbindungen **70–72** und **75** wurde in Untersuchungen der Zersetzungsrückstände jeweils eine mikrokristalline Phase des entsprechenden Metalls nachgewiesen. Für $[\text{Y}(\text{bdmg})_3]$ (**79**), $[\text{Ce}(\text{bdmg})_3]$ (**81**) und $[\text{Ce}(\text{bidmg})_3]$ (**82**) entstand an Luft die mikrokristalline Phase von Y_2O_3 bzw. CeO_2 . Ferner konnte gezeigt werden, dass bei den Komplexen **78** und **80** sowie **81** und **82** die Einführung von N-N-Bindungen in den Liganden nachweislich zu einem früheren thermischen Zerfall der Verbindungen führte (Abbildung 1.117).

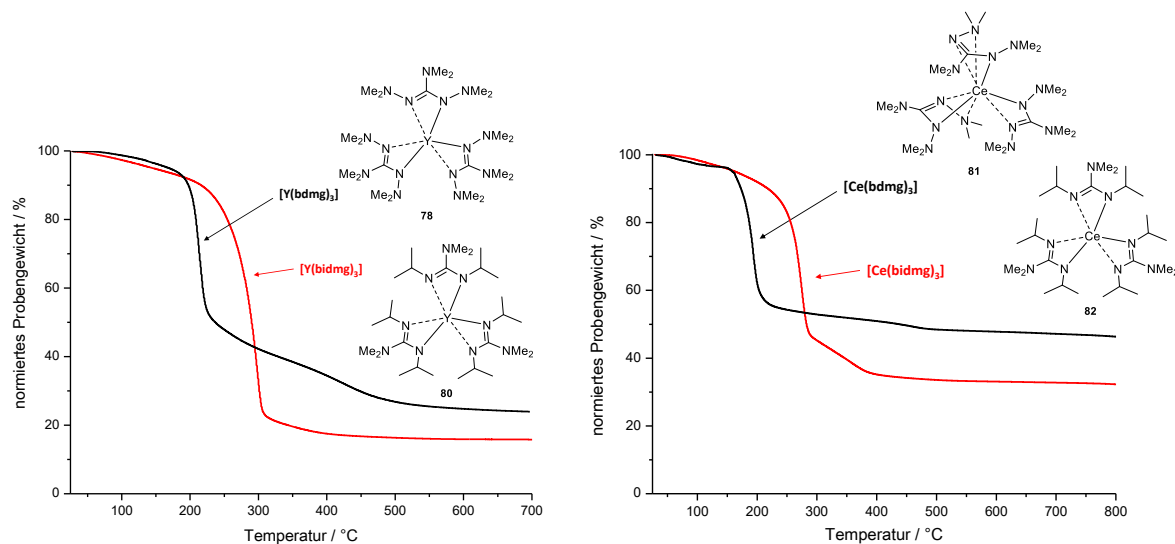


Abbildung 1.117: Vergleich der TGA-Kurven von *N*-Amino- und *N*-Organo-Guanidinat-Komplexen des Yttriums und des Cers.

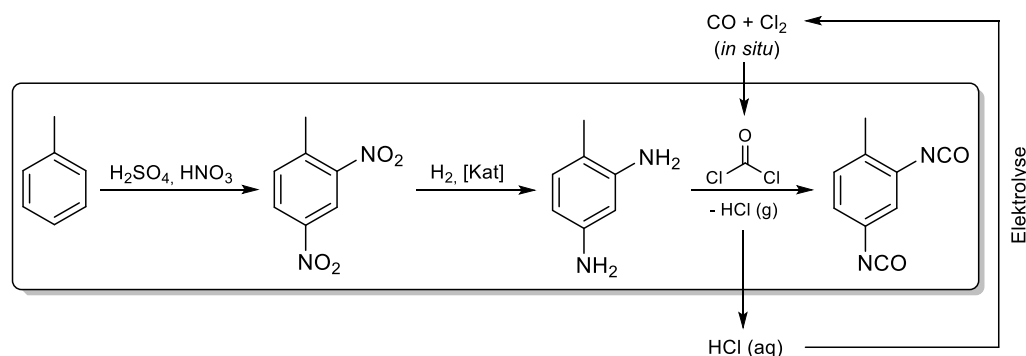
Kapitel 2

Untersuchungen zur katalytischen Aktivität von Salen-basierten
Cobaltkomplexen in der Redoxcarbonylierung von
Nitrobenzol und Anilin in Gegenwart von Methanol

2.1 EINLEITUNG

Im Jahr 1937 wurde beim deutschen Reichspatentamt von der I.G. FARBENINDUSTRIE AG eine Patentschrift mit dem Titel „*Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen bzw. Polyharnstoffen*“ eingereicht. Diese erhebt unter anderem Anspruch auf die Darstellung von Polyurethanen aus der Reaktion von organischen Diisocyanaten mit organischen Verbindungen, welche mindestens zwei Hydroxyl-Gruppen enthalten.^[235] Dieses Patent, welches maßgeblich unter dem Wirken von OTTO BAYER entwickelt wurde^[236], gilt als Grundstein der bis heute bekannten Chemie von Polyurethanen. Neben der Entwicklung und der Aufnahme von großtechnischen Produktionen verschiedener Kunststoffe in der späten ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts, wurde die Ära der organischen Synthesewerkstoffe initiiert, welche bis heute andauert und ständig optimiert und weiter entwickelt wird. Zu diesen damals etablierten Polymeren zählen beispielsweise Polyvinylchlorid (PVC), Polystyrol (PS), das transparente Plexiglas (PMMA) oder der Buna-Synthesekautschuk (Polyisopren).^[237]

Wie bereits aus den Ansprüchen im genannten Patent klar wird, werden zur industriellen Herstellung von Polyurethanen Polyisocyanate und mehrwertige Alkohole benötigt, was folglich zu einer erhöhten Nachfrage an den industriell wichtigsten Polyisocyanaten 1,3-Toluoldiisocyanat (TDI) und Methyldiphenyldiisocyanat (MDI) führt. Die BASF SE als wichtiger Lieferant dieser beiden Stoffe eröffnete 2014 eine neue Anlage zur Produktion von MDI in Chongqing (China) mit einer Kapazität von 400.000 Tonnen pro Jahr^[238,239] und treibt aktuell den Ausbau zur Verdopplung der MDI-Kapazität am Standort Geismar (Louisiana, USA) auf 600.000 Tonnen pro Jahr voran.^[240] Auch in der Produktion von TDI unterhält die BASF SE ein Werk am Standort Ludwigshafen mit einer Kapazität von 300.000 Tonnen pro Jahr.^[238] Im Allgemeinen werden Diisocyanate über die industriell etablierte Phosgen-Route erzeugt, welche auf den Arbeiten von HENTSCHEL aus dem Jahr 1884^[241] basiert und in Schema 2.1 am Beispiel von TDI gezeigt ist. Ausgehend von Toluol wird mittels Nitriersäure der Dinitroaromat erzeugt, welcher anschließend mithilfe eines Katalysators und elementarem Wasserstoff reduktiv zum Diaminoaromaten umgesetzt wird. Im letzten Schritt wird dieser mittels Phosgen in das entsprechende Diisocyanat überführt.^[242]

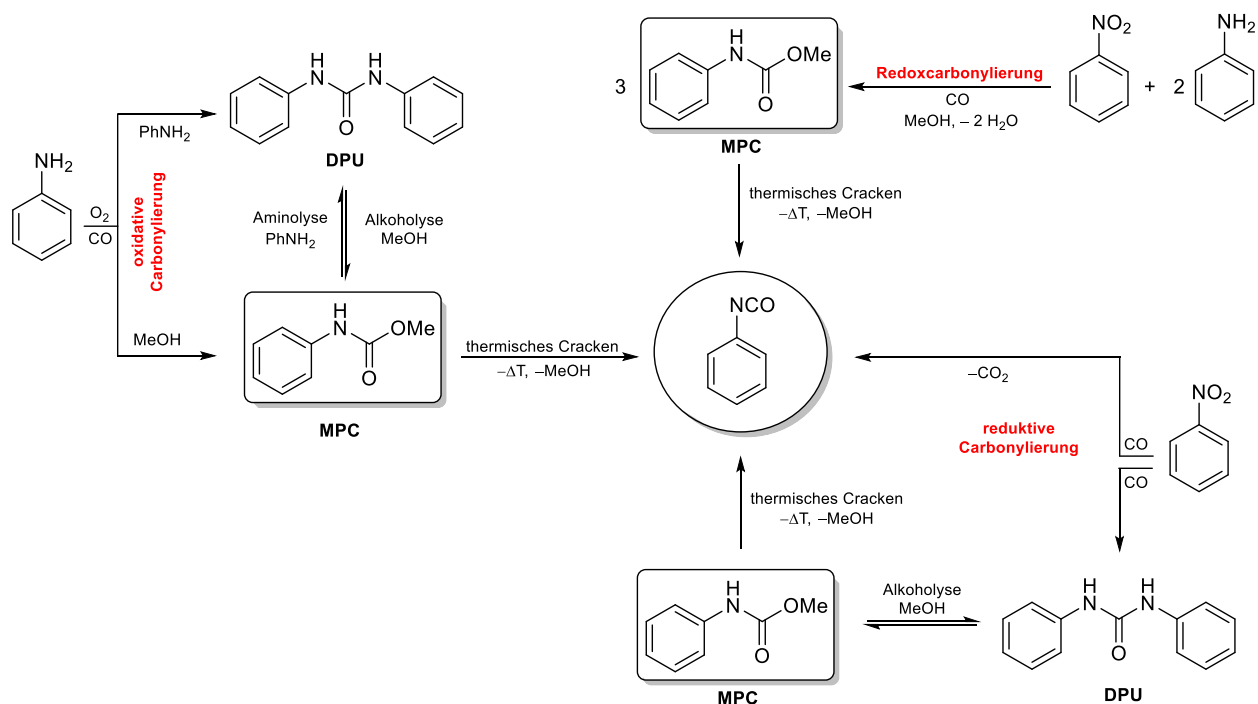


Schema 2.1: Industrielle Darstellung von Diisocyanaten über die Phosgen-Route am Beispiel von Toluoldiisocyanat (TDI).^[242]

Da sowohl die Lagerung als auch die Handhabung von Phosgen viele Gefahren für Mensch und Umwelt birgt, wird dieses während der Produktion *in situ* aus Kohlenstoffmonoxid- und Chlorgas erzeugt und umgehend in den Reaktor geführt. Das sich bei der Reaktion gebildete Chlorwasserstoffgas wird in Wasser geleitet, aus welchem es über einen externen Zyklus elektrolytisch wieder zu Chlorgas umgesetzt wird und somit zur Erzeugung von Phosgen wieder zur Verfügung steht. Trotz dieses teuren Recycling-Prozesses sind die weiteren Nachteile dieser Methode gravierend. Sowohl das Phosgen, als auch der entstehende Chlorwasserstoff oder das erzeugte Chlorgas wirken stark korrosiv auf die Edelstahlkomponenten der Anlage und stellen die Betreiber der Produktion vor große Probleme in Fragen der Sicherheit von Mitarbeitern und Umwelt. Die Suche nach alternativen Zugangswegen zu dieser Verbindungsklasse spielt daher eine immer wichtigere Rolle und rückte vor allem unter dem Aspekt der *Green Chemistry* in den Fokus jüngster Forschung.

2.1.1 Alternative Zugangswege für Isocyanate und Carbamate über katalysierte Carbonylierungsreaktionen: Überblick

Als alternativer Zugangsweg zu Isocyanaten bzw. den Carbamaten, aus welchen durch thermisches Cracken Isocyanate gewonnen werden können, gelten katalysierte Carbonylierungsreaktionen. Unterschieden werden die reduktive Carbonylierung, die oxidative Carbonylierung und die Redoxcarbonylierung, welche im Folgenden näher beschrieben werden und in Schema 2.2 in einer Übersicht zusammengefasst sind. Als Ausgangsstoff wird entweder Anilin oder Nitrobenzol bzw. im Fall der Redoxcarbonylierung beide Verbindungen, eingesetzt. Je nach Reaktionsführung bildet sich als Kondensat das Harnstoffderivat *N,N'*-Diphenylharnstoff (DPU) oder in Gegenwart von Methanol das Methyl-*N*-phenylcarbamate (MPC).



Schema 2.2: Übersicht verschiedener Carbonylierungsreaktionen am Beispiel der Darstellung von Phenylisocyanat.

Allen Synthesen ist gemein, dass sie anstelle des problematischen Phosgens als C₁-Baustein bzw. als Carbonyl-Quelle auf weniger gefährliche und nachhaltigere Quellen wie O₂, CO oder CO₂ zurückgreifen.

Die **oxidative Carbonylierung** (auch Oxycarbonylierung) von Arylaminen in Gegenwart von Alkoholen läuft über eine Kondensationsreaktion, in der Sauerstoff als Oxidationsmittel und Kohlenstoffmonoxid als Reduktionsmittel dient und lediglich Wasser als Nebenprodukt entsteht. Wird als Lösungsmittel kein Alkohol verwendet, so wird das entsprechende Harnstoffderivat erhalten, welches je nach Bedarf anschließend unter Alkoholyse zum Carbamat umgesetzt werden kann. Auf direktem Wege kann in Gegenwart eines Alkohols aber auch das Carbamat als Hauptprodukt erhalten werden. Als Katalysatoren für die oxidative Carbonylierung werden vor allem diverse palladiumbasierte Übergangsmetallkomplexe diskutiert.^[243] An dieser Stelle sei auf einen Übersichtsartikel von MCELWEE-WHITE *et al.* aus dem Jahr 2007 verwiesen, in welchem alle bis dato bekannten Katalysatoren für Mono- oder Dicarbonylierungen aufgeführt sind.^[244] Im Rahmen dieser Arbeit waren die erwähnten Katalysatoren mit einem Cobalt(II)-Zentrum und einem salenbasierten N₂O₂-Chelatliganden von Interesse, welche auf die Arbeiten von CLAVER zurückgehen und vielversprechende Ergebnisse zeigten.^[245,246]

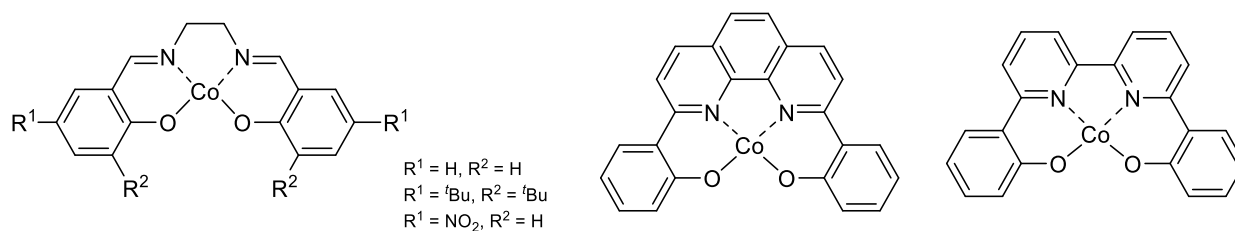


Abbildung 2.1: Auswahl an Co(II)-Komplexen mit N₂O₂-Chelatliganden, welche von CLAVER als Katalysatoren in der oxidativen Carbonylierung von Arylaminen zu Harnstoffen und Carbamaten untersucht wurden.^[244]

In der **reduktiven Carbonylierung** entspricht die Nitro-Gruppe des Nitroaromaten dem Oxidationsmittel und Kohlenstoffmonoxid dem Reduktionsmittel, während als charakteristisches Nebenprodukt Kohlenstoffdioxid entsteht.^[247] Für diese Reaktion wurde eine Vielzahl an Katalysatoren untersucht, welche meist aus stickstoffreichen, heterozyklischen Liganden, sowie einem komplexierten Edelmetall zusammengesetzt sind. Bei den Edelmetallen handelt es sich zumeist um Platin,^[248] Palladium,^[249–257] Rhodium^[258–262] oder Ruthenium,^[263–268] wodurch die Katalysatoren sehr kostenintensiv in ihrer Produktion werden. Hinzu kommt der teilweise hohe Arbeitsdruck^[269] und mögliche Nebenreaktionen der entstehenden Produkte^[270,271], weswegen die Direktsynthese von Isocyanaten auf dem Wege der reduktiven Carbonylierung zu teuer und noch nicht effizient genug ist, um mit der etablierten Phosgen-Route in Konkurrenz treten zu können. Eine Optimierung der Reaktion kann erzielt werden, indem von der Direktsynthese abgesehen wird und durch Arbeiten in Alkoholen die reaktiven Komponenten abgefangen werden. Auf diese Weise werden auch bei der reduktiven Carbonylierung das Harnstoffderivat DPU oder das Carbamat MPC als stabile Verbindungen isoliert und weiter verarbeitet, wobei jeweils das thermische Cracken des MPCs zum gewünschten Isocyanat führt.

Im Fokus weiterer Optimierungen der reduktiven Carbonylierung stehen Katalysatoren auf Basis kostengünstigerer 3d-Metalle, welche durch das Ligandendesign an Effektivität den genannten, kostenintensiven Katalysatoren gleichkommen. Wie bereits für die oxidative Carbonylierung gezeigt, sind auch für die reduktive

Carbonylierung Systeme auf Basis tetradentater SCHIFF-Base-Komplexe des Cobalt(II) im Fokus, da ihre Anwendungen als Redox-Katalysatoren bekannt sind.^[272–275] Es offenbarte sich jedoch, dass diese Systeme einige Schwächen offenbaren, welche sich z. B. in der nötigen Katalysatorkonzentration von bis zu 50 mol% in Bezug auf das eingesetzte Substrat oder auf sehr hohe Mengen an benötigtem Promotor äußern.^[276–279]

Die **Redoxcarbonylierung** kann als Kombination aus oxidativer Carbonylierung einer Amin-Komponente und reduktiver Carbonylierung eines Nitroaromaten angesehen werden. Ausgehend von Nitrobenzol, welches als Oxidationsmittel fungiert, findet in Gegenwart von Methanol unter CO-Druck die reduktive Carbonylierung statt. Die Zugabe von Anilin als Promotor führt zu einem starken Anstieg von Umsatz und Selektivität und zudem zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit.^[265,280] In diesem Fall werden alle Reduktionsäquivalente vom Anilin gestellt, wohingegen das eingesetzte Kohlenstoffmonoxid nur noch als C₁-Baustein dient. Die gesamte Reaktion lässt sich somit als Komproportionierungsreaktion beschreiben. Dieser Reaktionstyp wurde in der Arbeitsgruppe SUNDERMEYER eingehend untersucht, wobei JACOB^[281] die Katalyse als solche untersuchte, um die optimalen physikalischen Parameter und die optimale Menge an Reaktanden und (Co-)Katalysator zu ermitteln und HARRER^[282] erste mechanistische Studien dazu lieferte. Über die Ergebnisse dieser beiden vorangegangenen Arbeiten wird im folgenden Abschnitt ein Überblick gegeben.

2.1.2 Die Redoxcarbonylierung von Nitrobenzol und Anilin in Gegenwart von Methanol – bisherige Untersuchungen im AK SUNDERMEYER

Die Komproportionierungsreaktion von Nitrobenzol und Anilin führt in Gegenwart von Methanol und unter CO-Druck zum Methyl-*N*-phenylcarbammat (MPC). Dabei gelang es JACOB die optimalen Reaktionsbedingungen für die Redoxcarbonylierung in Kombination mit denen am besten geeigneten Katalysatoren und Cokatalysatoren zu ermitteln.^[281] Bei den von JACOB verwendeten Katalysatoren handelte es sich um SCHIFF-Base-Liganden des Salen-Typs, welche ein Cobalt(II)-Zentrum tetradentat komplexieren (Abbildung 2.2). Weitere N₂O₂-Ligandsysteme wurden zwar untersucht, stellten sich aber als ineffektiver in Bezug auf die katalytischen Kenngrößen Umsatz, Selektivität und Ausbeute heraus. Aus diesem Grund werden im Folgenden nur die Katalysatoren [Co(salen)] und [Co(salphen)] diskutiert, wobei letzterer im Allgemeinen noch etwas bessere Ergebnisse lieferte.

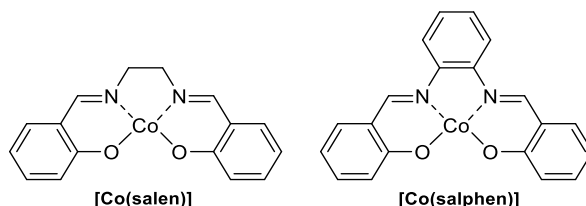


Abbildung 2.2: Cobalt(II)-Komplexe auf Basis von Salen (links) und Salphen (rechts).

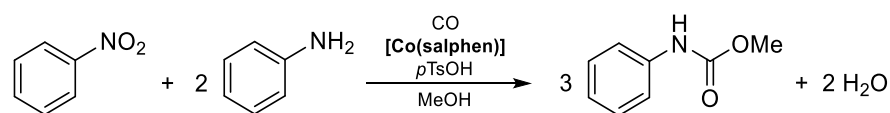
Auch in einer Vergleichsreihe mit Komplexen des Typs [M^{II}(salphen)] mit M = Cr(II), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) und Cu(II) wurde der entsprechende Cobalt(II)-Komplex als bester Katalysator ermittelt. Lediglich die

Mangan-, Eisen- und Nickel-Komplexe zeigten einen geringen Umsatz bei wenig Selektivität und wenig Ausbeute. Cobalt als verhältnismäßig günstiges 3d-Metall bietet somit in Kombination mit den einfach und kostengünstig darstellbaren Salen-Liganden beste Voraussetzungen für eine Verwendung als Katalysatoren.^[281]

Weiter war zu Beginn das optimale Verhältnis von Anilin zu Nitrobenzol von Interesse, da Anilin als Promotor die gesamte Reaktion positiv zu beeinflussen schien. Dies zeigten erste eigene Experimente, aber auch literaturbekannte Ergebnisse zur reduktiven Carbonylierung.^[254,283–286] JACOB beobachtete, dass das optimale Verhältnis der Reaktanden von 2:1 zu einem Umsatz und einer Ausbeute von knapp über 50% führte und die Selektivität mit 96% fast vollständig gegeben war. Dieses gefundene, optimale 2:1 Verhältnis wurde lediglich in einer einzigen Publikation beschrieben, welche aber keine weiteren Untersuchungen anstellte.^[280] Eine größere Konzentration an Anilin führte in den eigenen Experimenten zu einer deutlichen Abnahme der Selektivität, was unter anderem mit der Bildung von Nebenprodukten, wie Azobenzol und *N*-Methylanilin, begründet wurde. Diese Nebenprodukte ließen sich vor allem gaschromatographisch gut nachweisen.

Aus der zugrundeliegenden Literatur war bekannt, dass saure Additive bzw. Cokatalysatoren einen positiven Einfluss auf die reduktive Carbonylierung von Nitroaromaten haben können.^[280,283–285,287,288] Entgegen den Arbeiten von RAGAINI *et al.*^[285] konnte JACOB jedoch keine Verbesserung durch den Zusatz von Phosphon- oder Phosphorsäuren beobachten. Als besonders gut geeignet für die Redoxcarbonylierung zeigten sich hingegen perfluorierte Sulfonsäuren, wie beispielsweise Trifluormethansulfonsäure (TfOH) oder Perfluorbutansulfonsäure (PFBS). Letztlich wurde aufgrund der guten Verfügbarkeit, der geringeren Kosten und der guten Handhabbarkeit *para*-Toluolsulfonsäure (*p*TsOH) als praktischster Cokatalysator beschrieben. In Testreihen konnte JACOB die Empfindlichkeit der eingesetzten Katalysatoren gegenüber Hydrolyse und extrem sauren Bedingungen belegen, welche sich vermutlich auf eine Zersetzung des Liganden unter Entstehung von Wasser und dem Aldehyd zurückführen lässt. Folglich erschienen hohe Konzentrationen an Cokatalysator nicht sinnvoll, was weitere Testreihen zur Ermittlung des optimalen Verhältnisses von Katalysator zu Cokatalysator erforderlich machte. JACOB beobachtete, dass der Cokatalysator äquimolar zum Katalysator vorliegen muss, um optimale Ergebnisse zu erlangen. Bei größeren Mengen an Cokatalysator wurde ein geringerer Umsatz beobachtet. Ferner konnte ermittelt werden, dass weitere Additive, wie beispielsweise Natriumiodid, die Katalyse in geringem Maße positiv beeinflussen, aber der Einsatz solcher Additive aus Kosten-zu-Nutzen-Gründen nicht lohnenswert ist.

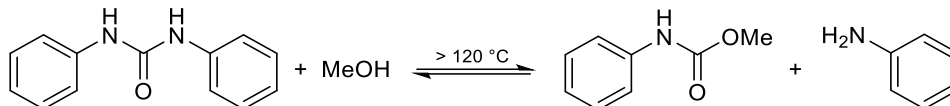
Schema 2.3 zeigt die von JACOB gewonnen Ergebnisse in Bezug zur optimalen stöchiometrischen Zusammensetzung des Katalysegemisches. Weitere Untersuchungen zur Ermittlung der optimalen Reaktionstemperatur und -zeit, sowie zur Höhe des CO-Drucks werden im Folgenden näher erläutert.



Schema 2.3: Redoxcarbonylierung von Nitrobenzol und Anilin in Gegenwart von Methanol in der von JACOB entwickelten, optimierten Stöchiometrie der beteiligten Stoffe ($n_{\text{KAT}} = n_{\text{CoKAT}}$).^[281]

Zur Ermittlung der optimalen Reaktionstemperatur wurden Testreihen durchgeführt, bei welchen alle übrigen Bedingungen bei variablen Temperaturen gleich blieben. Auf diese Weise wurde die beste Temperatur für die

Reaktion mit 170 °C bestimmt, wobei bei niedrigeren Temperaturen (>120 °C) eine hohe Menge an DPU gefunden wurde (vgl. Schema 2.4), während bei höheren Temperaturen eine Zunahme der Konzentration an Nebenprodukten, wie Azobenzol und *N*-Methylanilin, gaschromatographisch beobachtet wurde. Auch die Bildung von Polyanilin bei Temperaturen von mehr als 170 °C wird beschrieben.^[281]



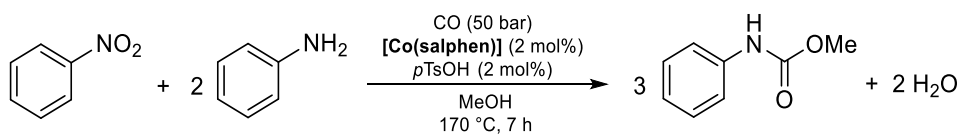
Schema 2.4: Temperaturabhängige Methanolyse von *N,N'*-Diphenylharnstoff (DPU) zum Carbamat Methyl-*N*-Phenylcarbamate (MPC) und Anilin.

In Bezug auf die optimale Reaktionsdauer nennt JACOB eine Zeitspanne von 14 Stunden, wobei die Dauer des Experiments und das erzielte Ergebnis einen Kompromiss auf sieben Stunden zulässt.^[281] Bei deutlich weniger Reaktionszeit entsteht eine große Mengen an DPU, welches durch Methanolyse nur langsam zum gewünschten Carbamat zersetzt wird. Oberhalb der sieben Stunden bleibt die Selektivität mit fast 100% identisch, Umsatz und Ausbeute erhöhen sich aber noch um jeweils etwa 20% bei Verdopplung der Zeit auf 14 Stunden.

In der Literatur ist ebenfalls eine Druckabhängigkeit von Carbonylierungsreaktionen mehrfach beschrieben. Die grundlegende Idee dahinter ist, dass durch den erhöhten CO-Druck die Bildung des entsprechenden Carbamats gegenüber der des Harnstoffderivats bevorzugt stattfinden sollte.^[276,277] JACOB konnte beobachten, dass für die Redoxcarbonylierung ein deutlicher Anstieg von Umsatz und Ausbeute bei der Erhöhung des Arbeitsdrucks von 10 bar auf 30 bar auftritt. Die Selektivität konnte bei nahezu gleichbleibenden Werten für Umsatz und Ausbeute nochmal um etwa 10% gesteigert werden, wenn die Katalyse bei 50 bar durchgeführt wurde.^[281] Die Druckabhängigkeit der Redoxcarbonylierung wurde dadurch nachgewiesen, jedoch kann keine Aussage über den Einsatz noch höherer Drücke getroffen werden, da dies aus technischen und sicherheitsspezifischen Gründen nicht untersucht wurde.

Nach Ermittlung der bereits beschriebenen Parameter galt es die optimale Konzentration an Katalysator zu ermitteln, welche zu möglichst hohen Ausbeuten, Umsätzen und Selektivitäten führt. JACOB konnte dabei eine Verdopplung von Umsatz und Ausbeute bei einer Konzentrationserhöhung von 0.5 mol% auf 2 mol% in Bezug zur Stoffmenge an Nitrobenzol verzeichnen. Mehr als 2 mol% brachten jedoch keine signifikanten Änderungen mit sich, wonach JACOB folglich 2 mol% als optimale Katalysatorkonzentration definierte.^[281]

Schema 2.5 zeigt zusammengefasst die von JACOB ermittelten optimalen Reaktionsbedingungen und Stoffmengen für die Redoxcarbonylierung. Diese Reaktion gilt als Grundlage für die im Folgenden diskutierten mechanistischen Untersuchungen von HARRER zur Redoxcarbonylierung, sowie zur Entwicklung weiterer Katalysatoren im Rahmen dieser Arbeit.



Schema 2.5: Die Redoxcarbonylierung von Nitrobenzol und Anilin in Gegenwart von Methanol mit denen von JACOB ermittelten, optimalen Reaktionsbedingungen.^[281]

Tabelle 2.1 fasst die Ergebnisse der Redoxcarbonylierung in Bezug auf Umsatz, Selektivität und Ausbeute unter den beschriebenen, von JACOB gefundenen Reaktionsbedingungen zusammen. Gegenübergestellt sind dabei die Unterschiede bei einer Katalysatorkonzentration von 0.5 mol% und 2.0 mol% an [Co(salphen)].

Tabelle 2.1: Ergebnisse der von JACOB optimierten Redoxcarbonylierung (vgl. Schema 2.5).^[281]

[Co(salphen)] / mol%	<i>p</i> TsOH / mol%	Umsatz / %	Selektivität / %	Ausbeute / %
0.5	0.5	54	96	52
2.0	2.0	100	96	91

T = 170 °C, p(CO) = 50 bar, t = 7 h, n_{Anilin}/n_{Nitrobenzol} = 2:1, n_{KAT} bezogen auf Nitrobenzol, Cokatalysator: *p*TsOH, n_{CoKAT} = n_{KAT}. Der Umsatz ist bezogen auf Nitrobenzol.

Bei den von HARRER durchgeführten mechanistischen Untersuchungen wurde stets die Strategie verfolgt durch das Weglassen einer Komponente, bei ansonsten gleichbleibenden Bedingungen, bestimmte Nebenprodukte zu isolieren, durch welche Rückschlüsse auf intermediäre Zwischenstufen im Katalysezyklus gezogen werden können. Weiterhin wurde versucht durch gezielte Variation von Parametern, wie Temperatur oder Druck, analoge Erkenntnisse zu erhalten. Die im Folgenden beschriebenen Synthesen wurden mit [Co(salen)] (**a**) als Katalysator durchgeführt, welcher in Reaktionsgleichungen der Übersichtlichkeit halber wie in Abbildung 2.3 dargestellt wird.

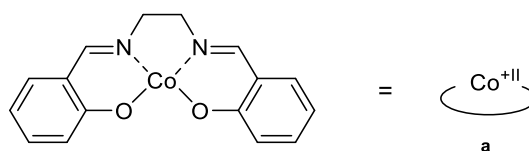
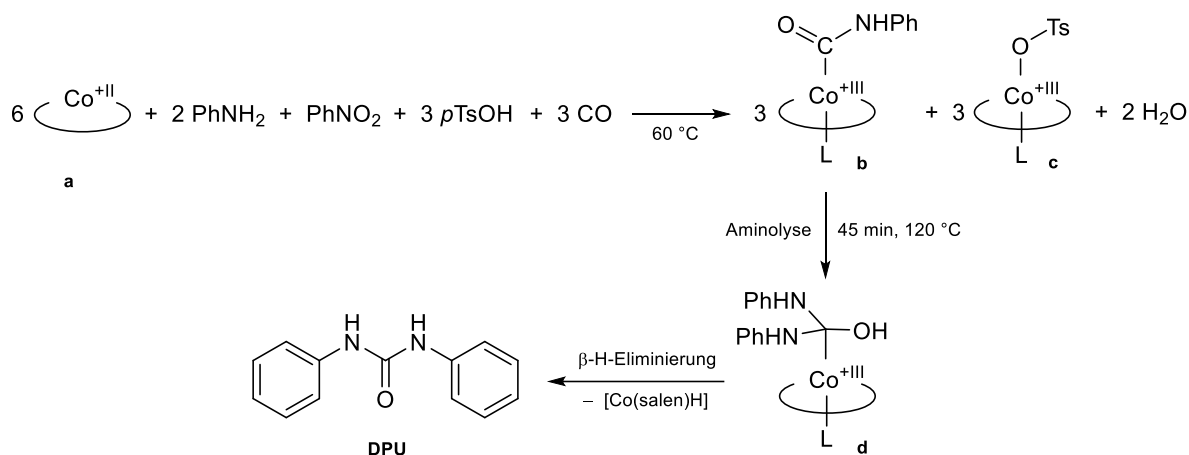


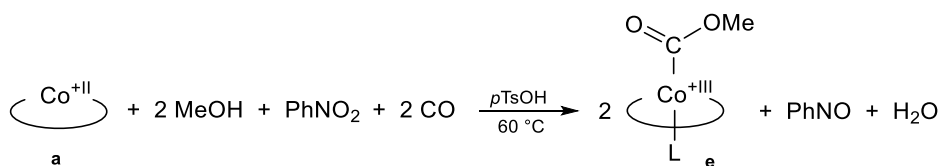
Abbildung 2.3: Vereinfachte Darstellung von [Co(salen)] (**a**) für eine bessere Übersichtlichkeit in den Katalysezyklen.

Es gelang HARRER unter anderem den Carbamoylkomplex **b** mehrfach nachzuweisen, welcher auch in der oxidativen Carbonylierung auftritt und dort als Schlüsselintermediat aufgefasst wird.^[282] Bereits bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C konnte Komplex **b** in Abwesenheit von Methanol nachgewiesen werden, was auf die leichte Aktivierung des Nitrobenzols zurückzuführen ist. Im nächsten Schritt konnte gezeigt werden, dass **b** durch die Aminolyse mithilfe des Anilins in das Intermediat **d** übergeht, aus welchem letztlich durch β -H-Eliminierung das Harnstoffderivat DPU gebildet wird (Schema 2.6). Ferner konnte durch Abwesenheit des Cokatalysators *p*TsOH gezeigt werden, dass dieser für die Aktivierung des Nitrobenzols keine Rolle spielt. Darüber hinaus wurde bei 60 °C und in Abwesenheit von Methanol der Carbamoylkomplex **b** nachgewiesen, was wiederum die Ergebnisse von JACOB bestätigt, dass ein solcher Cokatalysator die Redoxcarbonylierung fördert, aber prinzipiell nicht notwendig ist.^[281] In weiteren Experimenten wurde durch den Verzicht auf Anilin festgestellt, dass der Carbamoylkomplex **b** nicht gebildet wird. Folglich scheint für die reduktive Carbonylierung Kohlenstoffmonoxid als Reduktionsmittel nicht ausreichend zu sein, wobei auch eine Temperaturerhöhung keine Änderung zeigte.



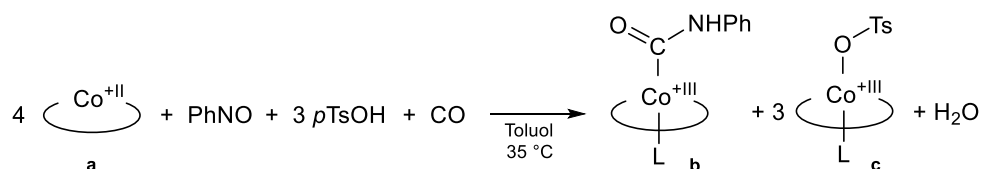
Schema 2.6: Entstehung des Carbamoylkomplexes **b** bei 60 °C in Abwesenheit von Methanol unter Berücksichtigung der korrekten Stöchiometrie. Anschließende Aminolyse von **b** und Bildung von DPU durch β -H-Eliminierung aus dem Intermediat **d** (nicht-stöchiometrische Reaktionsführung).^[281] Die gesamte Reaktionssequenz wurde in Nitrobenzol und Anilin bei einem CO-Druck von 50 bar durchgeführt.

Wurde die Redoxcarbonylierung in Anwesenheit von Methanol durchgeführt, so gelang HARRER der Nachweis eines entsprechenden Methoxycarbonylkomplexes (**e**) als Hauptprodukt (Schema 2.7), wobei dieser Schritt als oxidative Carbonylierung von Methanol mit Nitrobenzol als Oxidationsmittel beschrieben wurde. Dabei liegt die Vermutung nahe, dass zunächst eine Oxidation des Katalysators unter Bildung des Komplexes $[\text{Co}^{III}(\text{salen})(\text{OMe})]$ stattfindet, bei welchem anschließend eine Insertion von Kohlenstoffmonoxid in die Cobalt-Sauerstoff-Bindung erfolgte. Eine primäre Methanolaktivierung konnte durch ein Kontrollexperiment widerlegt werden, da bei der Umsetzung von Methanol und Anilin (1:1) nicht der Methoxycarbonylkomplex **e**, sondern neben dem Carbamoylkomplex **b** auch der Tosylatkomplex **c** erhalten wurde.^[282]



Schema 2.7: Bildung des Methoxycarbonylkomplexes **e** bei 60 °C in Anwesenheit von Methanol unter Berücksichtigung der korrekten Stöchiometrie.^[282] Die Reaktion wurde in Methanol bei einem CO-Druck von 50 bar durchgeführt.

Das bei der gezeigten Reaktion entstandene Nitrosobenzol wurde bereits von JACOB beobachtet und nicht als ein Intermediat, sondern als ein Nebenprodukt der Redoxcarbonylierung identifiziert.^[281] Weiterführende Experimente von HARRER widerlegten jedoch diese Annahme, da die Redoxcarbonylierung mit Nitrosobenzol anstelle von Nitrobenzol und in Abwesenheit von Anilin und Methanol bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen zum Carbamoylkomplex **b** und dem Tosylatkomplex **c** als Hauptprodukte führte. Dies hebt folglich, entgegen den Aussagen von JACOB, die Stellung von Nitrosobenzol als mögliches Intermediat der Redoxcarbonylierung hervor.



Schema 2.8: Reduktive Carbonylierung von Nitrosobenzol in Abwesenheit von Anilin und Methanol. Die Reaktion wurde bei einem CO-Druck von 50 bar durchgeführt.^[282]

HARRER konnte erste Einblicke in den mechanistischen Verlauf der Redoxcarboxylierung gewinnen und sowohl für den Fall der Nitrobenzolkativierung, als auch für die Nitrosobenzolkativierung eine Reaktionssequenz mit zusammenhängenden Teilschritten postulieren, worauf im Folgenden aber nicht näher eingegangen wird.

Aus den Arbeiten von HARRER können verschiedene Erkenntnisse über die Redoxcarboxylierung gezogen werden, welche abschließend kurz zusammengefasst werden sollen. Es konnte gezeigt werden, dass die Katalyse auf der Aktivierung von Nitrobenzol oder Nitrosobenzol beruht, aber auch eine primäre Anilinaktivierung in Gegenwart der genannten Verbindungen möglich ist. Der beobachtete, positive Effekt einer erhöhten Menge an Anilin als Promotor und Substrat steht mit diesen Erkenntnissen im Einklang, hingegen konnte eine primäre Methanolaktivierung ausgeschlossen werden. Der mehrfache Nachweis des Carbamoylkomplexes **b** deutet auf dessen Rolle als Schlüsselintermediat im Katalysezyklus hin. Ferner konnte gezeigt werden, dass Nitrosobenzol nur durch eine Reaktion mit dem sauren Cokatalysator den Weg in den eigentlichen Katalysezyklus findet. Diese Erkenntnis deckt sich mit Beobachtungen von JACOB, dass der Aktivator *p*TsOH für die Durchführbarkeit der Katalyse zwar nicht zwingend notwendig, aber im Sinne einer Reaktionsbeschleunigung sinnvoll ist, da er zu besseren Ergebnissen in Hinblick auf Umsatz, Selektivität und Ausbeute führt.^[281,282]

2.2 AUFGABENSTELLUNG

Dieses Kapitel der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit der Frage nach alternativen Zugangswegen zur Verbindungsklasse der Isocyanate als Edukte für die Polyurethanchemie jenseits der industriell etablierten Phosgen-Route. Dabei soll die sogenannte Redoxcarbonylierung eines Nitro- und eines Aminoaromaten in Gegenwart von Methanol im Fokus der Untersuchungen stehen. Diese katalysierte Carbonylierungsreaktion ermöglicht bei entsprechender Reaktionsführung den Erhalt von Carbamaten, welche durch thermisches Cracken in Isocyanate überführt werden können. In dieser Arbeit soll für die zu untersuchende Katalyse stets ein Modellsystem aus Nitrobenzol und Anilin verwendet werden, welches entsprechend zum Methyl-*N*-Phenylcarbamate (MPC) umgesetzt wird. Durch Vorarbeiten in der eigenen Arbeitsgruppe waren für dieses Modellsystem die optimalen Reaktionsbedingungen zu Beginn der eigenen Arbeit bekannt, sodass eine weitere Optimierung der katalytischen Kenngrößen (Umsatz, Selektivität, Ausbeute) primär über das Design des Katalysators angestrebt werden soll.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, zunächst neuartige, dianionische N_2O_2 -Ligandsysteme sowie deren Cobalt(II)-Komplexe zu entwickeln und diese dann im nächsten Schritt auf ihre katalytische Aktivität in der Redoxcarbonylierung zu untersuchen. Das für die Liganden zugrundeliegende N_2O_2 -Ligandgerüst basiert auf dem Salen-Liganden. Die Variation soll dabei durch die Wahl entsprechender Diamin- und/oder Salicylaldehyd-Vorstufen ermöglicht werden und zu Strukturmotiven führen, welche in Abbildung 2.4 zusammengefasst sind. Auf Basis dieser Liganden soll im nächsten Schritt die Komplexierung mit Cobalt(II) erfolgen, welche ausgehend von den protonierten Neutralliganden über die Eliminierung basischer Cobalt(II)-Präkursoren realisiert werden soll.

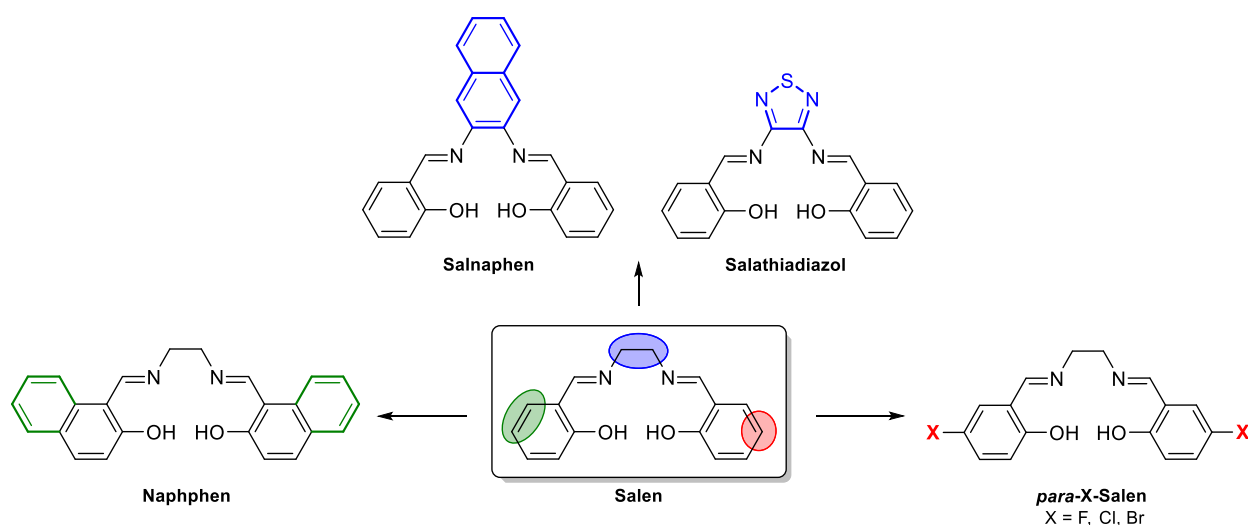
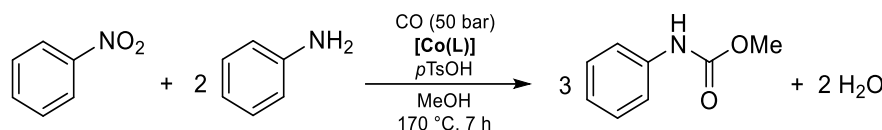


Abbildung 2.4: Geplante Salenbasierte Zielverbindungen mit variierender Diamin-Brücke (oben), mit erweitertem aromatischem System der Salicyl-Seitenkette (links) und mit Substitution der *para*-Position um ein Halogenatom (rechts).

Bei den Variationen des Ligandsystems stand die Frage im Mittelpunkt, inwiefern die Substitutionen die katalytischen Kenngrößen der Redoxcarboxylierung beeinflussen. So soll systematisch untersucht werden, ob elektronenziehende Gruppen in Form von Halogenatomen eine Ausweitung des aromatischen Systems im Ligandrückgrat oder eine Variation der Brückeneinheit einen Einfluss auf die Aktivität der potentiellen Katalysatoren hat. Die untersuchten Katalysatoren sollten außerdem stets mit den bekannten, „klassischen“ Systemen des [Co(salen)] und [Co(salphen)] verglichen werden.

Die erhaltenen Cobalt-Komplexe sollen dann, nach vollständiger Charakterisierung und bestätigter Reinheit, für Testreihen in Bezug auf deren katalytische Aktivität untersucht werden. Die Standardbedingungen für die Redoxcarboxylierung sind in Schema 2.9 zusammengefasst. Die eigenen Testreihen sollen mit einer Katalysatorkonzentration von 0.5 mol% und 2.0 mol% erfolgen.



Schema 2.9: Im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Redoxcarboxylierung von Nitrobenzol und Anilin in Gegenwart von Methanol mit L = N₂O₂-Chelatligand auf Basis von Salen.

Ferner sollen auch Ligandsysteme im Fokus stehen, welche nicht auf der Salen-Grundstruktur basieren, sondern auf Picolinsäure-Derivaten, wie die literaturbekannten Komplexe [Co(pic)₂] und [Co(dipic)]. Zudem wird die Synthese des nicht literaturbekannten Liganden Diacetoxybenzyl-bis(benzoylhydrazin) (H₂dabbh) und des entsprechenden Cobalt(II)-Komplexes untersucht werden. Dieser Ligand ist ebenfalls ein N₂O₂-Chelatligand, jedoch mit einem gänzlich anderen Ligandrückgrat, als es die Salen-Liganden besitzen. Die genannten drei Zielverbindungen sind in Abbildung 2.5 gezeigt.

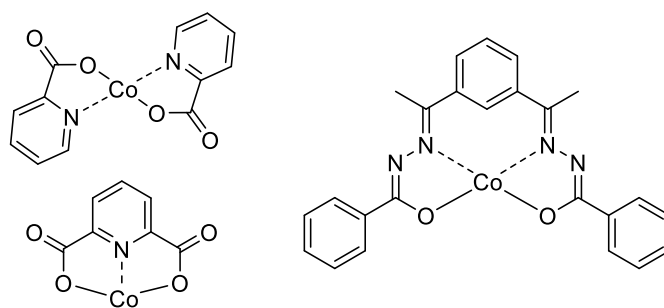
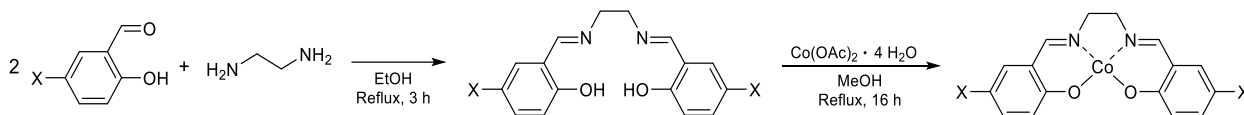


Abbildung 2.5: Weitere Zielverbindungen, welche auf ihre katalytische Aktivität hin getestet werden sollen. Links oben: [Co(pic)₂], Links unten: [Co(dipic)], Rechts: [Co(dabbh)].

2.3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

2.3.1 Katalysatoren des Typs [Co(*p*-X-salen)] (X = F, Cl, Br)

Die Synthesen der in *para*-Position zur Hydroxyl-Gruppe substituierten Salenderivate mit X = F (**85**), Cl (**86**), Br (**87**) und deren Cobalt(II)-Komplexe mit X = F (**88**), Cl (**89**), Br (**90**) wurden gemäß Schema 2.10 zunächst über eine SCHIFF-Base-Kondensation erhalten, wobei 5-Fluor-, 5-Chlor- und 5-Brom-Salicylaldehyd mit Ethylendiamin in Ethanol umgesetzt wurden. Die anschließende Komplexierungsreaktion erfolgte über die Umsetzung des Liganden mit Co(OAc)₂ · 4 H₂O in Methanol. Diese Vorgehensweise wurde an literaturbekannte Arbeiten zur Darstellung von [Co(*p*-Cl-salen)] angelehnt.^[289,290]



Schema 2.10: Syntheseroute zur Darstellung der Komplexe des Typs [Co(*p*-X-salen)] mit X = F (**88**), Cl (**89**), Br (**90**).

Die Synthese der Liganden führt unabhängig vom Halogen in allen drei Fällen zu gelben, kristallinen Feststoffen mit nahezu quantitativen Ausbeuten. Auch die Metallierungsreaktionen verliefen mit jeweils guten Ausbeuten von über 70%, wobei die Produkte als lila schimmernder (X = F, **88**), rotbrauner (X = Cl, **89**) und dunkelroter (X = Br, **90**) Feststoff erhalten wurden. Die drei Liganden und ihre Cobalt(II)-Komplexe wurden mittels NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. SRIVANAVIT und BROWN zeigten und beschrieben das ¹H-NMR-Spektrum von [Co(*p*-Cl-salen)] (**89**), wobei in Anlehnung an diese Arbeiten die Zuordnung der im ¹H-NMR-Spektrum erhaltenen Signale der drei Komplexe erfolgte, welche in Abbildung 2.6 vergleichend aufgetragen sind. Der Salen-Ligand führt zu einer starken Ligandenfeldaufspaltung und somit einer *low-spin*-Konfiguration des koordinierten d⁷-Co²⁺-Ions, mit folglich einem ungepaarten Elektron.^[291] Dadurch zeigt sich der paramagnetische Charakter zwar schwächer als im Fall einer *high-spin*-Konfiguration, er ist aber dennoch deutlich an der Verbreiterung und Verschiebung der detektierten Signale im Spektrum erkennbar. Besonders die Protonen H-7 und H-8, welche räumlich am nächsten am Metallzentrum liegen, unterliegen einer starken Verbreiterung und einer Tieffeldverschiebung, während die aromatischen Protonen noch als scharfe Signale detektiert werden. Generell scheint es bei diesen Betrachtungen nicht unerheblich zu sein, welches Halogen in der *para*-Position sitzt, da sich ein Trend von F → Cl → Br zu stärkeren Tieffeldverschiebungen beschreiben lässt. Dabei ist die Differenz der chemischen Verschiebungen vom Fluor- zum Chlorderivat am größten.

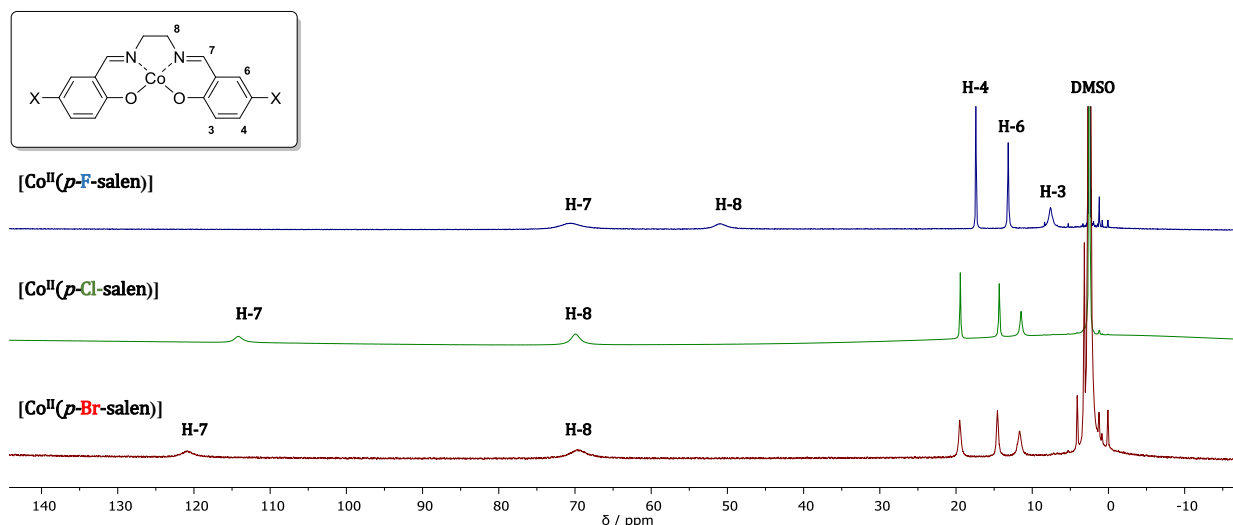


Abbildung 2.6: ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Co}(\text{p-X-salen})]$ mit $\text{X} = \text{F}$ (**88**, blau), Cl (**89**, grün), Br (**90**, rot) ($\text{DMSO-}d_6$, 300.2 MHz, 300 K).

Zwar sind die Liganden und die Cobalt-Komplexe literaturbekannt, wurden jedoch nie strukturell mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert. Im Rahmen dieser Arbeit war es möglich diese fehlende Charakterisierung unter Erhalt der Strukturdaten von $[\text{Co}(\text{p-F-salen})]$ (**88**) und $[\text{Co}(\text{p-Cl-salen})]$ (**89**) zu ergänzen. Abbildung 2.7 zeigt die Molekülstrukturen, welche in den monoklinen Raumgruppen $P2_1/c$ (**88**) und $P2_1$ (**89**) kristallisierten, wobei in Tabelle 2.2 ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgeführt sind. Im Fall von **89** handelt es sich um einen inversionssymmetrischen Zwilling, welcher neben dem Komplexmolekül mit einem DMF-Molekül in der asymmetrischen Einheit auskristallisierte.

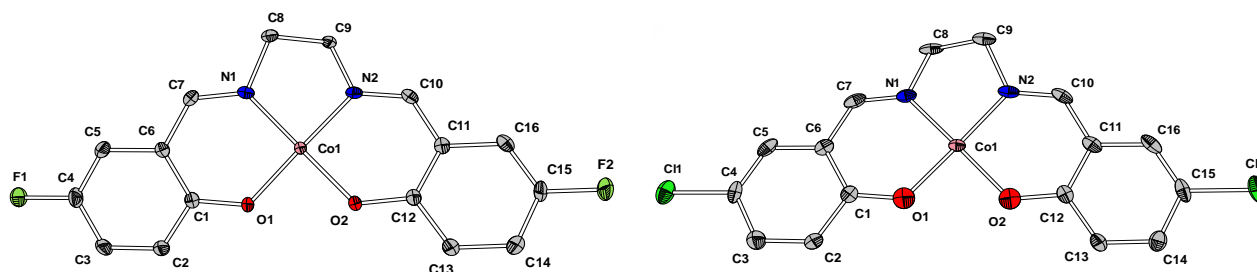


Abbildung 2.7: Molekülstrukturen von $[\text{Co}(\text{p-F-salen})]$ (**88**, links) und $[\text{Co}(\text{p-Cl-salen})]$ (**89**, rechts). Wasserstoffatome sowie Lösungsmittelmoleküle wurden aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Das Metallzentrum Co1 ist in beiden Fällen in einer nahezu quadratisch planaren Anordnung von den koordinierenden Sauerstoff- und Stickstoffatomen N1 , N2 , O1 und O2 umgeben, was sich in den Bindungswinkeln zwischen O1-Co1-N2 und O2-Co1-N2 von etwa 170° (**88**) und 173° (**89**) widerspiegelt. Dies führt zu einem nahezu planaren System, in welchem lediglich die Ethylenbrücke aus der Ebene heraussteht. Der entsprechende Torsionswinkel zwischen N1-C8-C9-N2 beträgt etwa 36° (**88**) und 38° (**89**). Aufgrund von π - π -Wechselwirkungen der aromatischen Ringe kommt es in beiden Kristallen zu einer Schichtstruktur, bei welcher die Cobalt-Zentralatome nahezu auf einer Linie und die aromatischen Systeme alternierend um je 180° angeordnet sind (Abbildung 2.8).

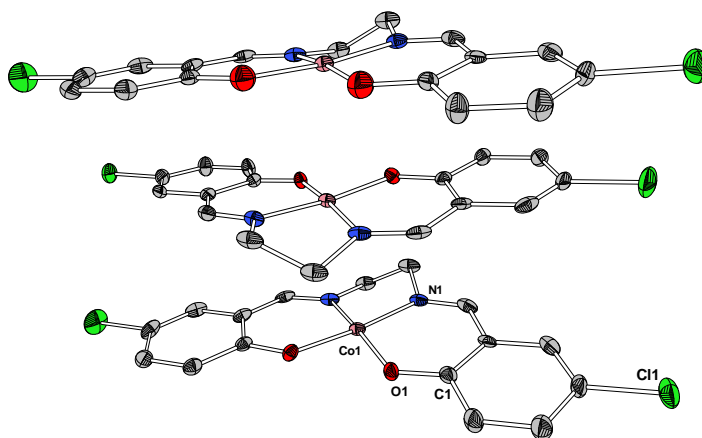


Abbildung 2.8: Ausschnitt aus der Schichtstruktur von $[\text{Co}(p\text{-Cl-salen})]$ (**89**). Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Dasselbe Motiv für die Anordnung der Komplexmoleküle wurde auch für $[\text{Co}(p\text{-F-salen})]$ (**88**) beobachtet.

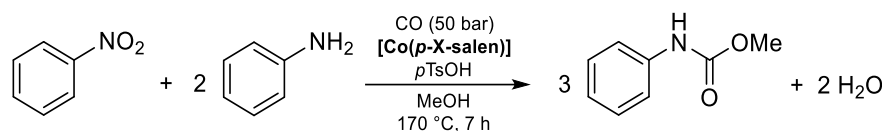
Tabelle 2.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für $[\text{Co}(p\text{-F-salen})]$ (**88**) und $[\text{Co}(p\text{-Cl-salen})]$ (**89**).

	$[\text{Co}(p\text{-F-salen})]$ / Å	$[\text{Co}(p\text{-Cl-salen})]$ / Å		$[\text{Co}(p\text{-F-salen})]$ / °	$[\text{Co}(p\text{-Cl-salen})]$ / °
Co1-N1	1.8603(17)	1.856(3)	O1-Co1-N2	170.38(7)	173.85(19)
Co1-N2	1.8606(17)	1.861(3)	O2-Co1-N1	169.81(7)	173.45(19)
Co1-O1	1.8493(14)	1.847(2)	O1-Co1-N1	94.40(7)	93.80(10)
Co1-O2	1.8514(14)	1.845(2)	N1-Co1-N2	86.27(7)	86.53(12)
C1-O1	1.323(2)	1.315(3)	C6-C7-N1	124.27(19)	124.0(3)
C4-F1/Cl1	1.376(2)	1.750(3)	N1-C8-C9-N2	36.9(2)	38.1(4)
C6-C7	1.431(3)	1.433(4)			
C8-C9	1.522(3)	1.509(5)			
N1-C7	1.296(3)	1.296(4)			
N1-C8	1.476(3)	1.486(4)			

Die Bindungslängen zwischen den Sauerstoff- und Stickstoffatomen zum zentralen Cobaltatom ermöglichen eine Aussage, welche Bindung einen kovalenten und welche einen dativen Charakter zeigt. So sind die Bindungen Co1-O1 und Co1-O2 geringfügig kürzer als jene zwischen Co1-N1 und Co1-N2, was für die erwartungsgemäße kovalente Bindung zwischen den Sauerstoffatomen und dem Cobalt spräche. Die Kohlenstoff-Halogen-Bindung wird der Erwartung nach mit zunehmender Größe des Halogens schwächer und spiegelt sich in einer deutlich längeren Bindung zum Chloratom wider ($\Delta_{\text{C4-F1/C4-Cl1}} \approx 0.374$ Å).

Werden die erhaltenen Strukturen einem Vergleich mit dem strukturell verwandten Komplex $[\text{Co}(\text{salen})]$ (**91**) unterzogen, so fällt die höhere Symmetrie (orthorhombisch, *Pbca*) und die eindeutig quadratisch planare Koordination des Cobaltatoms auf.^[292] Letzteres kann durch das Vorliegen eines stärkeren Ligandenfeldes im $[\text{Co}(\text{salen})]$ begründet werden. So entziehen die Halogene über einen $-I$ -Effekt dem aromatischen System und ferner auch dem benachbarten Ligandenfeld Elektronendichte, was zu einer Abschwächung des Felds führt. Bekräftigt wird dies durch den Trend, dass bei dem elektronegativeren Fluor-Substituenten die Abweichung von der idealen quadratisch planaren Anordnung etwas größer ist als im Fall des Chlors. Die sonstigen Bindungslängen und -winkel stimmen verglichen mit Literaturdaten sehr gut überein. Ferner wurde eine analoge Schichtstruktur für $[\text{Co}(\text{salen})]$ wie auch für die *para*-substituierten Derivate **88** und **89** (s. oben) beschrieben.

Nach erfolgreicher Synthese wurden die analysenrein erhaltenen Komplexe auf ihre katalytische Aktivität in der Redoxcarboxylierung von Nitrobenzol und Anilin in Gegenwart von Methanol gemäß Schema 2.11 untersucht.



Schema 2.11: Die Katalysatoren $[\text{Co}(p\text{-X-salen})]$ mit $\text{X} = \text{F}$ (**88**), Cl (**89**), Br (**90**) in der Redoxcarboxylierung von Nitrobenzol und Anilin in Gegenwart von Methanol zum Carbamat MPC.

In vorangegangenen Arbeiten von JACOB wurden die Ergebnisse für die Umsetzungen mit einer Katalysatorkonzentration von 0.5 mol% bezogen auf Nitrobenzol beschrieben. Das Fazit lautete, dass elektronenziehende Substituenten in *para*-Position des aromatischen Rings im Falle der Salen-Komplexe zu einer deutlichen Steigerung der Selektivität, bei gleichzeitiger Abnahme von Umsatz und Ausbeute führen. Im Falle der Salphen-Komplexe bleiben sind alle Werte für die katalytischen Kenngrößen schlechter, als jene für den einfachen $[\text{Co}(\text{salphen})]$ (**92**) Komplex.^[281] Diese Ergebnisse sind zur besseren Übersicht in Tabelle 2.3 zusammengefasst.

Tabelle 2.3: Unsubstituierte Komplexe $[\text{Co}(\text{salen})]$ (**91**) und $[\text{Co}(\text{salphen})]$ (**92**) als Katalysatoren in der Redoxcarboxylierung im Vergleich mit *para*-substituierten Komplexen $[\text{Co}(p\text{-X-salen})]$ und $[\text{Co}(p\text{-X-salphen})]$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) bei 0.5 mol% Katalysatorkonzentration.^[281]

	Umsatz/ %	Selektivität an MPC/ %	Ausbeute an MPC/ %
$[\text{Co}(\text{salen})]$ (91)	42	64	27
$[\text{Co}(\text{salphen})]$ (92)	54	96	52
$[\text{Co}(p\text{-F-salen})]$ (88)	22	68	15
$[\text{Co}(p\text{-Cl-salen})]$ (89)	33	79	26
$[\text{Co}(p\text{-Br-salen})]$ (90)	23	74	17
$[\text{Co}(p\text{-F-salphen})]$	37	92	34
$[\text{Co}(p\text{-Cl-salphen})]$	33	79	26
$[\text{Co}(p\text{-Br-salphen})]$	24	88	21

$T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p(\text{CO}) = 50\text{ bar}$, $t = 7\text{ h}$, $n_{\text{Anilin}}/n_{\text{Nitrobenzol}} = 2:1$, $n_{\text{KAT}} = 0.5\text{ mol\%}$ bezogen auf Nitrobenzol, Cokatalysator: $p\text{TsOH}$, $n_{\text{CoKAT}} = n_{\text{KAT}}$. Der Umsatz ist bezogen auf Nitrobenzol.

Zeigt ein Katalysator bei niedriger Konzentration verhältnismäßig schlechte Ergebnisse, so besteht die Frage, ob dieser bei höheren Konzentrationen getestet werden sollte. Für eine bessere Einschätzung der katalytischen Aktivität, insbesondere aber der Standzeit eines Katalysators sollte dieser auch mit höheren Konzentrationen untersucht werden um mögliche, sprunghafte Verbesserungen der katalytischen Parameter zu entdecken. Die Arbeiten von JACOB, in welchen Ergebnisse für eine Konzentration von 0.5 mol% beschrieben wurden, sollten durch eine Versuchsreihe in Bezug auf die optimale Katalysatorkonzentration im Mikro-Maßstab vervollständigt werden. Zur Ermittlung eines möglichen Trends wurden analoge Reaktionen durchgeführt, welche sich lediglich in der verwendeten Katalysatorkonzentration unterschieden (0.5, 1.0, 1.5, 2.0 und 2.5 mol%). Die Gemische wurden nach der Reaktion direkt gaschromatographisch untersucht und durch eine Integration der Peakflächen konnte eine Relation der Edukte zum gebildeten MPC bestimmt werden (Abbildung 2.9).

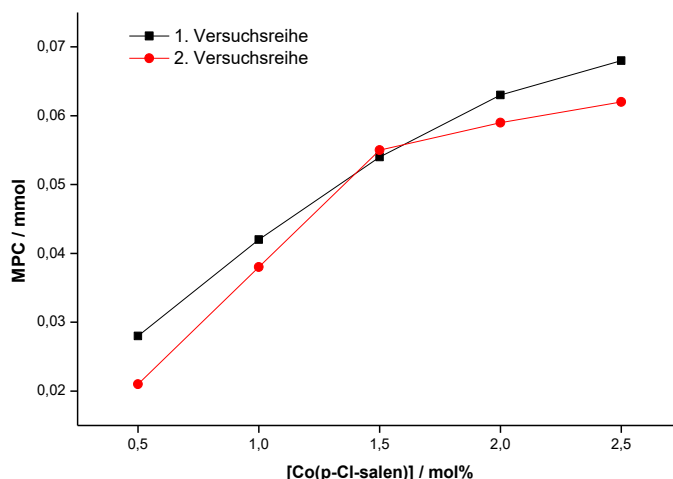


Abbildung 2.9: Versuchsreihe im Mikro-Maßstab zur Bestimmung der optimalen Katalysatorkonzentration *para*-substituierter Cobalt(II)-Salen-Komplexe am Beispiel von [Co(*p*-Cl-salen)] (**89**).

Durch die Versuchsreihe ist deutlich erkennbar, dass bei zunehmender Katalysatorkonzentration die Menge an gebildetem MPC zunächst nahezu linear ansteigt und zwischen 2.0 mol% und 2.5 mol% langsam in einen Sättigungsbereich kommt. Es zeigt sich, dass der Katalysator entweder einer Inaktivierung oder einer Zersetzung unterliegt. Eine Erhöhung der Katalysatorkonzentration zum Zeitpunkt $t = 0$ hat offenbar nur geringfügige Auswirkungen. Abschließend wurde eine exakte Quantifizierung der Salenbasierten Katalysatoren bei 2.0 mol% über einen internen Standard und durch Korrektur der erhaltenen Werte mithilfe einer externen Kalibrationsreihe durchgeführt (nähere Erläuterungen zum Verfahren siehe Experimenteller Teil). Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.4 zusammengefasst und mit entsprechenden Ergebnissen von JACOB für eine Konzentration von 0.5 mol% verglichen.

Tabelle 2.4: Vergleich der Katalysatoren [Co(*p*-X-salen)] bei 0.5 mol%^[281] und 2.0 mol% Katalysatorkonzentration.

	n_{KAT} / mol%	Umsatz / %	Selektivität an MPC / %	Ausbeute an MPC / %
[Co(<i>p</i> -F-salen)] (88)	0.5	22	68	15
[Co(<i>p</i> -Cl-salen)] (89)	0.5	33	79	26
[Co(<i>p</i> -Br-salen)] (90)	0.5	23	74	17
[Co(<i>p</i> -F-salen)] (88)	2.0	66	91	60
[Co(<i>p</i> -Cl-salen)] (89)	2.0	62	87	54
[Co(<i>p</i> -Br-salen)] (90)	2.0	64	84	54

$T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p(\text{CO}) = 50\text{ bar}$, $t = 7\text{ h}$, $n_{\text{Anilin}}/n_{\text{Nitrobenzol}} = 2:1$, n_{KAT} bezogen auf Nitrobenzol, Kokatalysator: *p*TsOH, $n_{\text{CoKAT}} = n_{\text{KAT}}$. Der Umsatz ist bezogen auf Nitrobenzol.

Es zeigte sich, dass die Vervielfachung der Konzentration des Katalysators nach Quantifizierung der Stoffmengen zu einer drei bis vier Mal höheren Ausbeute an MPC führt. Dies legitimiert wiederum solche qualitativen Studien, wie sie zu Beginn durchgeführt wurden, da dort bereits dieser Trend erkennbar war. Die katalytischen Kenngrößen der hier untersuchten Komplexe **88-90** sind letztlich sehr viel schlechter als jene der unsubstituierten Salen- und Salphen-Komplexe (vgl. Tabelle 2.3). Daher wurde auf weitere Untersuchungen

verzichtet. Nur bei deutlich besseren Ergebnissen wäre die verhältnismäßig kostenintensive Synthese oder eine Erhöhung der Katalysatorkonzentration wirtschaftlich.

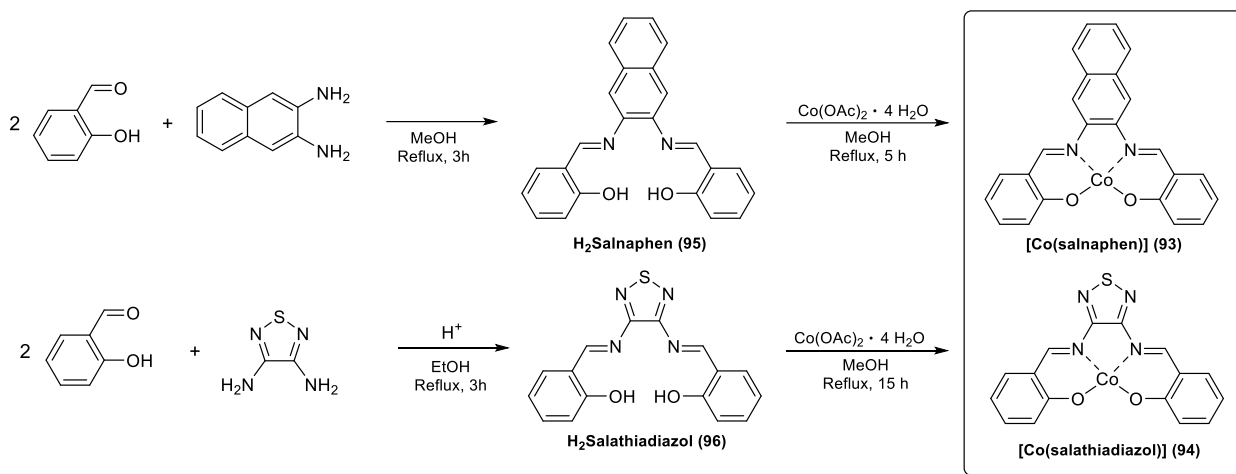
2.3.2 Katalysatoren mit variiertem Diamin-Brücke

Im vorliegenden Kapitel sollen die Katalysatoren von JACOB im Hinblick auf eine Variation der Diamin-Brücke untersucht werden. Aus der genannten Arbeit war bereits eine Vielzahl an Diaminen bekannt⁶⁰, welche zunächst erfolgreich über eine SCHIFF-Base-Kondensation zu N_2O_2 -Chelatliganden und deren Cobalt(II)-Komplexe umgesetzt und letztlich in der Redoxcarboxylierung untersucht werden konnten.^[281] Die Intention bestand darin, höhere Umsätze, Ausbeuten sowie Selektivitäten bezogen auf MPC im Vergleich zu den bereits bekannten und einfachsten Systemen des $[Co(salen)]$ und $[Co(salphen)]$ zu erlangen. Jedoch erwiesen sich die bereits bekannten Katalysatoren, allen voran das $[Co(salphen)]$ ⁶¹ als am besten geeignet.^[281]

Bei der Betrachtung von $[Co(salen)]$ und $[Co(salphen)]$ fällt die deutliche Steigerung von Umsatz, Selektivität und Ausbeute einhergehend mit der Erweiterung der Diamin-Brücke um einen anellierten, aromatischen Ring auf. Eine Optimierung sollte daher in der Erweiterung der Brückeneinheit durch den Einsatz von 2,3-Diaminonaphthalin erzielt werden. Parallel zur vorliegenden Arbeit wurde von PRINZISKY 3,4-Diamino-1,2,5-thiadiazol erfolgreich als Brücken-Einheit in einem auf Anthraphen basierenden N_2O_2 -Chelatliganden eingebaut und zu Übergangsmetallkomplexen umgesetzt.^[293] Auch dieses Diamin sollte in der vorliegenden Arbeit verwendet werden, um über die SCHIFF-Base-Kondensation mit Salicylaldehyd und der Komplexbildung von Cobalt(II) einen weiteren Katalysator für die Redoxcarboxylierung zu stellen. Schema 2.12 fasst die synthetischen Zugänge zu den Verbindungen $[Co(salnaphen)]$ (**93**) und $[Co(salathiadiazol)]$ (**94**) zusammen. Bereits im Jahr 1979 wurde von ROHRBACH *et al.* die Synthese von $[Co(salnaphen)]$ (**93**) und die Charakterisierung über spektroskopische Methoden berichtet.^[294] Die Synthese in der vorliegenden Arbeit gelang zunächst über die Darstellung des Liganden $H_2Salnaphen$ (**95**), welcher in einer SCHIFF-Base-Kondensation von Salicylaldehyd und 1,3-Diaminonaphthalin als orangefarbener Feststoff erhalten wurde. Die Komplexbildung mit Cobalt(II) erfolgte durch die Reaktion mit $Co(OAc)_2 \cdot H_2O$ in Methanol unter Rückflussbedingungen. Die Charakterisierung von Ligand und Komplex gelang über NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse. Im Fall des Komplexes $[Co(salnaphen)]$ (**93**) wurde sowohl in den NMR-Spektren, als auch in der Elementaranalyse das Vorliegen eines Methanol-Liganden, welcher am Cobaltatom koordinieren muss beobachtet. Dieser Befund konnte letztlich durch eine Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden.

⁶⁰ Untersucht wurden neben 1,2-Phenylendiamin und Ethylendiamin auch 3,3'-Diamino-N-Methyldipropylamin, 2,3-Dimethyl-2,3-Butandiamin, 1,2-Diaminocyclohexan (rac. Gemisch), 1,2-Diamino-4,5-Dimethylbenzol, *meso*-1,2-Di-phenyl-1,2-Ethandiamin, 2,3-Dimethyl-2,3-Butandiamin, 2,3-Diamino-2-Butendinitril, 1,8-Diaminonaphthalin und 3,3'-Diamino-N-Methyldipropylamin. Die entsprechenden Katalysen wurden mit einer Katalysatorkonzentration von 0.5 mol% in Bezug auf die Stoffmenge von Nitrobenzol durchgeführt.

⁶¹ Umsatz: 54%, Selektivität: 96%, Ausbeute: 52% (bei 0.5 mol% Katalysatorkonzentration bezogen auf Nitrobenzol)



Schema 2.12: Darstellung von [Co(salathiadiazol)] (**93**) und [Co(salnaphen)] (**94**).

Das Methanol-Molekül konnte auch in der Einkristallstrukturanalyse von [Co(salnaphen)] (**93**) nachgewiesen werden, in welcher es das Cobaltatom axial koordiniert. Komplex **93** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ in Form schwarzer Nadeln. Die erhaltene Molekülstruktur, sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Abbildung 2.10 aufgeführt.

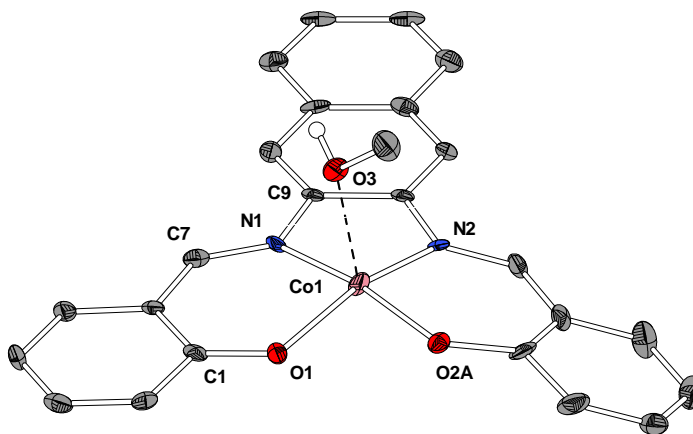
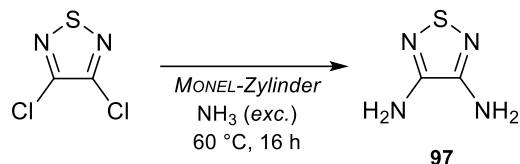


Abbildung 2.10: Molekülstruktur von [Co(salnaphen)(MeOH)] (**93**). Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome und Fehlorderungen sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / °: Co1-O1: 1.9252(32), Co1-O3: 2.138(4), Co1-N1: 1.981(4), Co1-N2: 1.930(4), C1-O1: 1.309(5), N1-C7: 1.292(6), N1-C9: 1.427(6), O1-Co1-N1: 92.69(14), N1-Co1-N2: 82.66(16), O1-Co1-N2: 160.89(14).

Das Cobaltatom wird verzerrt quadratisch pyramidal koordiniert, da ein axial koordinierendes Methanol-Molekül das Metallatom aus der Ebene zieht. Das Methanol koordiniert in einem Abstand von etwa 2.14 Å das Zentralatom (Co1-O3), wobei die lange Bindung eine Auswirkung des JAHN-TELLER-Effekts ist. Das Sauerstoffatom O2 einer der beiden Salicyl-Einheiten ist mit etwa gleicher Besetzung (O2A:O2B = 58:42) fehlgeordnet und steht einmal oberhalb und einmal unterhalb der quadratischen Ebene. Aufgrund der dadurch leicht abgewinkelten Salicyl-Einheit lässt sich auch eine Fehlordnung im aromatischen Ring vermuten, welche aufgrund der mangelnden Güte des Datensatzes aber letztlich nur am genannten Sauerstoffatom beobachtet

wurde. Im Vergleich zu [Co(salen)] (**91**) ist die koordinative Bindung der Stickstoffatome an das Metallatom (Co1-N1: ~ 1.84 Å, Co1-N2: ~ 1.84 Å) kürzer als im vorliegenden [Co(salnaphen)] (**92**) (Co1-N1: ~ 1.98 Å, Co1-N2: ~ 1.93 Å), was auf eine Schwächung der Bindung durch die eingebaute Diamin-Brücke hindeutet.

Die Synthese des Liganden H₂Salathiadiazol (**96**) erforderte aufgrund der sehr hohen Kosten für einen kommerziellen Erwerb von 3,4-Diamino-1,2,5-thiadiazol (**97**) die eigene Synthese des Diamins. In der eigenen Arbeitsgruppe wurde **97** von PRINZISKY über die Reaktion von 3,4-Dichloro-1,2,5-thiadiazol mit flüssigem Ammoniak im Autoklaven erhalten. Seinen Ausführungen, sowie der zugrunde liegenden Literatur nach, ist unklar, ob es sich dabei um eine konzentrierte Ammoniak-Lösung handelte oder um einkondensierten, reinen Ammoniak.^[293] Ersteres würde auch die geringe Ausbeute von 20% erklären. Aufgrund der beschriebenen Syntheseführung ist davon auszugehen, dass es sich dabei um eine Ammoniak-Lösung und nicht um ein einkondensiertes Gas gehandelt haben muss.^[295] Im Rahmen dieser Arbeit wurde sich entschieden 3,4-Dichloro-1,2,5-thiadiazol in einem MONEL-Zylinder vorzulegen und einen deutlichen Überschuss an Ammoniak einzukondensieren. Das Gemisch wurde daraufhin bei 60 °C für 16 Stunden gerührt, was im Inneren des Zylinders extremste Bedingungen für eine nukleophile aromatische Substitution zur Folge hatte (Schema 2.13).



Schema 2.13: Darstellung von 3,4-Diamino-1,2,5-thiadiazol (**97**).

Die Aufarbeitung erfolgte analog zur Literatur und führte zu einer Verbindung, welche nur mittels NMR-Spektroskopie und einem hochaufgelöstes EI(+)-Massenspektrum nachgewiesen werden konnte. Für die Umsetzung zum gewünschten N₂O₂-Chelatliganden wurde der erhaltene Feststoff einer SCHIFF-Basen-Kondensation mit Salicylaldehyd und katalytischen Mengen an Essigsäure unterworfen. Auf diese Weise konnte der Ligand H₂Salathiadiazol (**96**) mit einer Ausbeute von 20% analysenrein erhalten werden. Es erfolgte eine Charakterisierung von **96** mittels NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse. Ausgehend von **96** wurde [Co(salathiadiazol)] (**94**) über die Umsetzung mit Co(OAc)₂ · 4 H₂O erhalten und ebenfalls mittels NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert.

Zudem war es möglich, geeignete Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse durch Eindiffundieren von Methanol in eine gesättigte DMF-Lösung des Komplexes zu erhalten. [Co(salathiadiazol)] (**94**) kristallisiert in Form roter Blöcke im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2₁/*n* als nicht-merohedrischer Zwillings mit zwei Zwillingsdomänen. Das Cobaltatom wird axial von einem Methanol-Molekül koordiniert und von diesem aus der von den Atomen N1, N2, O1 und O1 erzeugten Ebene herausgezogen. Die Koordinationssphäre um das Zentralatom kann folglich als quadratisch pyramidal beschrieben werden. Die erhaltene Molekülstruktur, sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Abbildung 2.11 gezeigt.

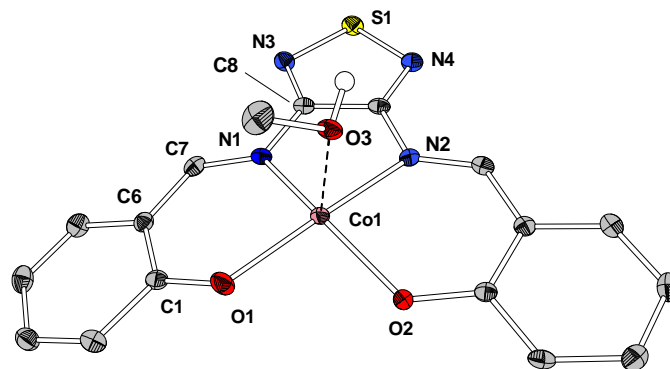
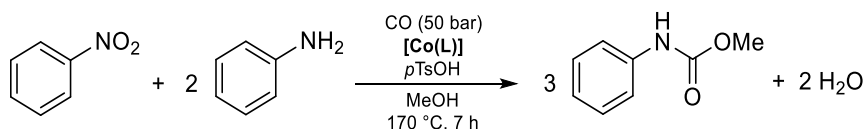


Abbildung 2.11: Molekülstruktur von $[\text{Co}(\text{salathiadiazol})(\text{MeOH})]$ (**94**). Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel /°: Co1-O1: 1.966(15), Co1-O2: 1.978(15), Co1-O3: 2.046(15), Co1-N1: 2.045(19), Co1-N2: 2.111(18), C1-O1: 1.298(3), C12-O2: 1.323(3), N1-C7: 1.307(3), N1-C8: 1.392(3), O1-Co1-N1: 90.03(7), O2-Co1-N2: 86.81(6), N1-Co1-N2: 80.97(6), O1-Co1-O2: 96.70(6), N1-Co1-O2: 154.50(7).

Die Bindungen der Stickstoffatome zum Zentralatom sind mit etwa 2.05 Å (Co1-N1) und 2.11 Å (Co1-N2) deutlich länger als jene im $[\text{Co}(\text{salen})]$ (Co1-N1: ~1.84 Å, Co1-N2: ~1.84 Å) oder jene im $[\text{Co}(\text{salnaphen})]$ (**93**) (N1-Co1: ~1.98 Å, N2-Co1: ~1.93 Å). Die Bindungen werden zum einen durch das axial gebundene Methanol-Molekül beeinflusst, zum anderen aber auch durch die redoxaktive Diamin-Brücke. Dieser Effekt sollte direkte Auswirkungen auf die Güte der Verbindung als Katalysator haben und sehr gute Aussagen gewährleisten, inwiefern die Redoxcarboxylierung besser oder schlechtere Ergebnisse im Zusammenhang mit elektronenziehenden Einheiten im Ligandrückgrat zeigt.

Die Komplexe $[\text{Co}(\text{salathiadiazol})]$ (**94**) und $[\text{Co}(\text{salnaphen})]$ (**93**) wurden jeweils analysenrein als Katalysatoren in der Redoxcarboxylierung von Nitrobenzol und Anilin in Gegenwart von Methanol untersucht (Schema 2.14). Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2.5 zusammengefasst und mit dem Katalysator $[\text{Co}(\text{salphen})]$, welcher in der betrachteten Katalyse die bis jetzt besten lieferte, verglichen. Dabei wurden die von JACOB ermittelten Kenngrößen experimentell validiert. Die Werte zeigen dabei einen deutlichen Unterschied der Kenngrößen je nach Konzentration des Katalysators.^[281] Aufgrund der deutlichen Unterschiede zwischen den Kenngrößen bei 2.0 mol% und 0.5 mol%, wurde entschieden für die eigens untersuchten Systeme ebenfalls Experimente mit beiden Konzentrationen für jeden Katalysator durchzuführen.



Schema 2.14: Die Katalysatoren $[\text{Co}(\text{L})]$ mit L = salnaphen (**93**) und salathiadiazol (**94**) in der Redoxcarboxylierung von Nitrobenzol und Anilin in Gegenwart von Methanol zum Carbamat MPC.

Tabelle 2.5: Vergleich der Katalysatoren [Co(salnaphen)] (**93**) und [Co(salathiadiazol)] (**94**) bei 0.5 mol% und 2.0 mol% Katalysatorkonzentration mit dem bekannten Katalysator [Co(salphen)] (**92**) in der Redoxcarboxylierung.

	n_{KAT}	Umsatz/ %	Selektivität an MPC/ %	Ausbeute an MPC/ %	TON	TOF / h^{-1}
[Co(salphen)] (92)	2.0	100	91	91	-	-
	0.5	54	52	96	343	49
[Co(salnaphen)] (93)	2.0	97	95	98	142	20
	0.5	12	6	50	34	5
[Co(salathiadiazol)] (94)	2.0	20	7	37	11	2
	0.5	12	2	15	11	2

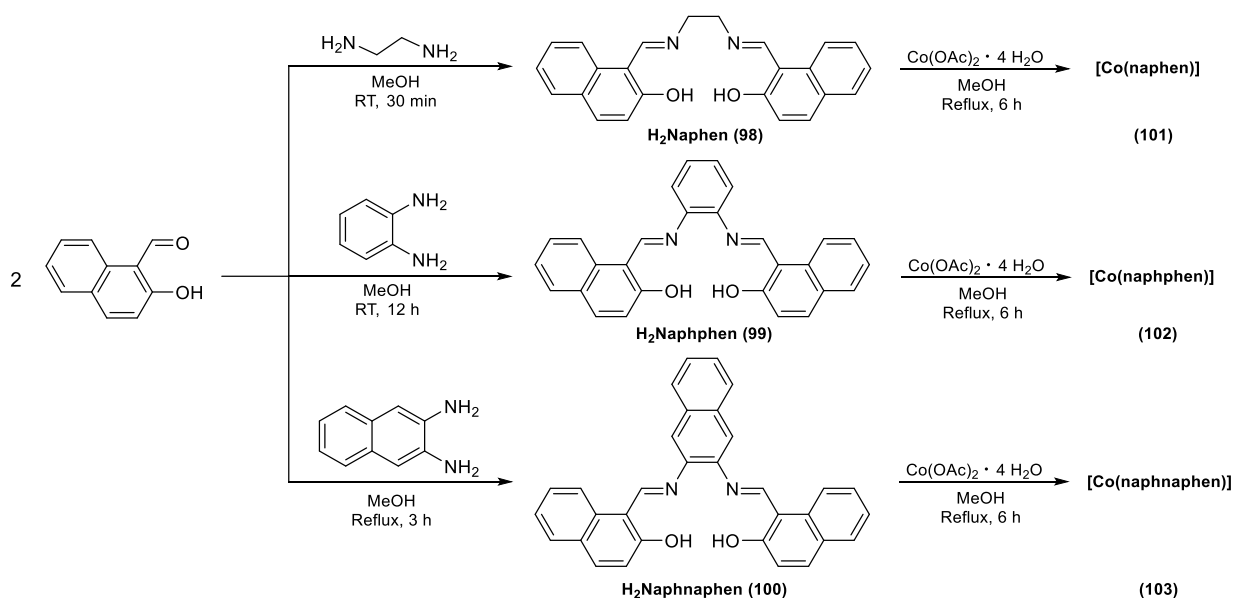
T = 170 °C, p(CO) = 50 bar, t = 7 h, $n_{\text{Anilin}}/n_{\text{Nitrobenzol}} = 2:1$, n_{KAT} bezogen auf Nitrobenzol, Cokatalysator: *p*TsOH, $n_{\text{CoKAT}} = n_{\text{KAT}}$.
 Der Umsatz ist bezogen auf Nitrobenzol. TON und TOF beziehen sich auf den Umsatz.

Im Fall des Katalysators [Co(salathiadiazol)] (**94**) lassen sich bei einer Katalysatorkonzentration von 2.0 mol% neben einem sehr geringen Umsatz von 20% auch folglich nur geringe Mengen am gewünschten MPC im Produktgemisch nachweisen (37%). Wie zu erwarten ist dieser Befund bei 0.5 mol% Katalysatorkonzentration deutlich schlechter und fern von einer Anwendungsperspektive. Der Vergleich zum [Co(salphen)] (**92**) zeigt, dass die Wahl der Diamin-Brücke einen deutlichen Effekt auf die Güte des Katalysators hat. So führt die Thiadiazol-Brücke zur Reduzierung der Elektronendichte am Imin, wodurch möglicherweise eine Rückreaktion in Form einer Hydrolyse unter den vorliegenden Bedingungen vereinfacht wird. Auch die in der Kristallstrukturanalyse beobachteten verhältnismäßig langen Bindungen zwischen den Stickstoffatomen und dem Zentralatom verstärken diesen Effekt der Zersetzung des Katalysators. Bekräftigt wird die These bei der Betrachtung des Katalysators [Co(salnaphen)] (**93**), welcher nahezu den gleichen Umsatz wie sein Analogon [Co(salphen)] (**92**) zeigt, allerdings mit einer höheren Ausbeute und Selektivität. Der +I-Effekt der Naphthalin-Brücke, sowie die zusätzliche sterische Abschirmung der Imin-Funktion wirken sich positiv auf die Kenngrößen der untersuchten Katalyse aus. Jedoch kann auch im Falle des [Co(salnaphen)] (**93**) als Katalysator keine Verbesserung der Kenngrößen bei einer niedrigen Katalysatorkonzentration festgestellt werden. Hier brechen die Werte für Umsatz, Selektivität und Ausbeute ein und liegen weit unter den niedrigen Werten, welche für [Co(salphen)] (**92**) bei niedrigen Katalysatorkonzentrationen beschrieben wurden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Wahl der Diamin-Brücke eine entscheidende Rolle für die Güte der Katalysatoren in der untersuchten Redoxcarboxylierung spielt. So führen (stark) elektronenziehende Brücken aufgrund einer Verringerung der Elektronendichte an der Imin-Funktion zur Verschlechterung der katalytischen Kenngrößen. Neben- bzw. Abbaureaktionen des Ligand-Gerüsts überwiegen auch bei höheren Katalysatorkonzentration deutlich. Dem gegenüber steht die Erweiterung des aromatischen Systems in der Brückeneinheit, welche mit der Reihe [Co(salen)] (**91**) → [Co(salphen)] (**92**) → [Co(salnaphen)] (**93**) zu einer Verbesserung der katalytischen Kenngrößen führt. Letztlich zeigen jedoch alle untersuchten Katalysatoren, dass sie aufgrund der fehlenden Langzeitstabilität keine industrielle Anwendbarkeit aufweisen. Dies zeigt sich deutlich bei der Durchführung der Experimente mit niedrigerer Katalysatorkonzentration (0.5 mol%). Es muss angenommen werden, dass die Experimente bei 2.0 mol% lediglich durch die erwähnten Neben- und Abbaureaktionen, welche von der zunächst höheren Katalysatorkonzentration kompensiert werden, bessere Ergebnisse zeigen.

2.3.3 Katalysatoren mit erweitertem Salicyl-Rest

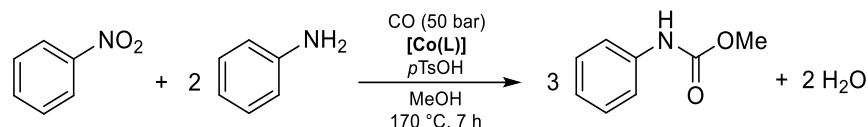
Im folgenden Teil dieser Arbeit sollte der Einfluss eines erweiterten Salicyl-Rests auf eine mögliche Optimierung der katalytischen Aktivität in der Redoxcarbonylierung von Nitrobenzol und Anilin in Gegenwart von Methanol untersucht werden. Entgegen Kapitel 2.3.1 stand dabei nicht die Substitution eines einzigen Wasserstoffatoms im Vordergrund, sondern die Erweiterung des aromatischen Systems zu einer Naphthalin-Einheit. In vorangegangenen Arbeiten wurden bereits Katalysatoren mit einer solchen Einheit in Kombination mit einer Ethylendiamin- bzw. Phenylendiamin-Brücke mit einer Katalysatorkonzentration von 0.5 mol% untersucht.^[281] Im Folgenden sollen die vorhandenen Daten um die entsprechenden Daten für eine Katalysatorkonzentration von 2.0 mol% erweitert werden. Außerdem soll 2,3-Diaminonaphthalin als Brückeneinheit in Kombination mit der genannten Naphthalin-Seiteneinheit synthetisiert und ebenfalls zum Cobalt(II)-Komplex umgesetzt und in der Redoxcarbonylierung untersucht werden. Die untersuchten Liganden werden im Folgenden als H₂Naphen (**98**), H₂Naphphen (**99**) und H₂Naphnaphen (**100**) bezeichnet.⁶² Die Synthese der freien Liganden und der entsprechenden Cobalt(II)-Komplexe verlief über eine SCHIFF-Basen-Kondensationsreaktion ausgehend von zwei Äquivalenten 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyd und einem Äquivalent des entsprechenden Diamins in Methanol (Schema 2.15). Als Grundlage diente eine Publikation von CHENG *et al.*, in welcher die drei Liganden synthetisiert und photochemisch untersucht wurden.^[296] Die Komplex-Verbindungen [Co(naphen)] (**101**),^[297] [Co(naphphen)] (**102**)^[298,299] und [Co(naphnaphen)] (**103**)^[294,300] sind ebenfalls literaturbekannt. Alle Liganden und Komplexe wurden mittels NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert. Der Erhalt von Kristallstrukturen wurde nicht verfolgt, da diese bereits bekannt sind^[301,302] oder aufgrund ihrer Unlöslichkeit nicht zu erhalten sind.



Schema 2.15: Synthese der N₂O₂-Chelatliganden H₂Naphen (**98**), H₂Naphphen (**99**) und H₂Naphnaphen (**100**), sowie deren Cobalt(II)-Komplexe [Co(naphen)] (**101**), [Co(naphphen)] (**102**) und [Co(naphnaphen)] (**103**).

⁶² Die Verbindungen **98** und **99** werden von JACOB als „Nalen“ und „Nalophen“ bezeichnet, was sich wohl auch von der Naphthalin-Einheit ableitet, aber nicht mit den Bezeichnungen des Salens und Salphens konform ist und in der vorliegenden Arbeit daher angepasst wurde.

Gemäß Schema 2.16 wurden die drei Cobalt(II)-Komplexe in der Redoxcarbonylierung von Nitrobenzol und Anilin in Gegenwart von Methanol untersucht. Dabei fielen schlechte Löslichkeitseigenschaften von [Co(naphphen)] (**102**) und [Co(naphnaphen)] (**103**) in Methanol auf, was sich auf die zunehmenden Wechselwirkungen der aromatischen Systeme zurückführen lässt.



Schema 2.16: Die Katalysatoren [Co(L)] mit L = naphen (**101**), naphphen (**102**) und naphnaphen (**103**) in der Redoxcarbonylierung von Nitrobenzol und Anilin in Gegenwart von Methanol zum Carbamat MPC.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2.6 zusammengefasst und werden mit den Ergebnissen der bekannten, einfachsten Analoga [Co(salen)] (**91**) und [Co(salphen)] (**92**) verglichen.^[281]

Tabelle 2.6: Vergleich der Katalysatoren [Co(naphen)] (**101**), [Co(naphphen)] (**102**) und [Co(naphnaphen)] (**103**) bei 0.5 mol% und 2.0 mol% Katalysatorkonzentration mit den bekannten Katalysatoren [Co(salen)] (**91**)^[281] und [Co(salphen)] (**92**)^[281] in der Redoxcarbonylierung.

	n_{KAT}	Umsatz/ %	Selektivität an MPC/ %	Ausbeute an MPC/ %	TON	TOF / h ⁻¹
[Co(salphen)] (92) ^[281]	2.0	100	91	91	-	-
	0.5	54	52	96	343	25
[Co(salen)] (91) ^[281]	2.0	95	73	69	-	-
	0.5	42	27	64	178	49
[Co(naphen)] (101)	2.0	49	35	35	51	7
	0.5	11	12	12	72	10
[Co(naphphen)] (102)	2.0	28	14	51	21	3
	0.5	21	14	70	84	12
[Co(naphnaphen)] (103)	0.5	14	4	24	6	1
	2.0	15	4	28	25	4

T = 170 °C, p(CO) = 50 bar, t = 7 h, $n_{\text{Anilin}}/n_{\text{Nitrobenzol}} = 2:1$, n_{KAT} bezogen auf Nitrobenzol, Cokatalysator: *p*TsOH, $n_{\text{CoKAT}} = n_{\text{KAT}}$. Der Umsatz ist bezogen auf Nitrobenzol. TON und TOF beziehen sich auf den Umsatz.

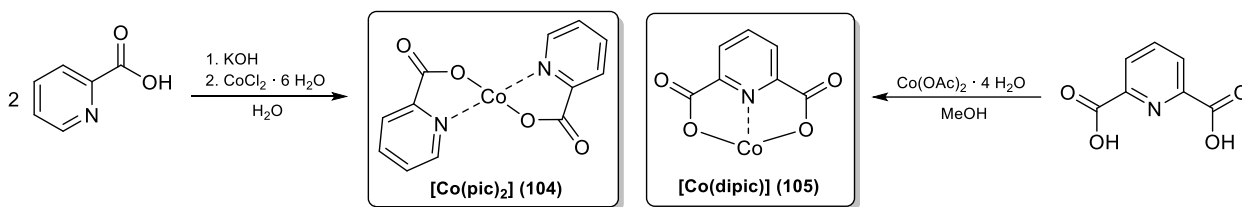
In den eigenen Untersuchungen ist eine Verschlechterung der katalytischen Parameter mit zunehmender Größe der Brückeneinheit erkennbar. So zeigt [Co(naphen)] (**101**) die besten und [Co(naphnaphen)] (**103**) die schlechtesten Werte im Hinblick auf die katalytischen Kenngrößen. Aufgrund zu starker intermolekularer Wechselwirkungen der aromatischen Systeme, verbunden mit schlechten Löslichkeitseigenschaften der Katalysatoren, sinkt deren katalytische Aktivität deutlich. Ob diese Verschlechterung die Folge eingeschränkter Möglichkeiten zur Koordination der Substrate am Cobaltatom ist oder auf die stark abgewinkelten Molekülstrukturen von **102** und **103** zurückzuführen ist, lässt sich nicht abschließend klären. Letzteres wird vermutet, da die Seitenketten in NMR-Experimenten als nicht chemisch äquivalent bestimmt wurden. Die mangelnde Symmetrie ist wahrscheinlich einer Abwinkelung der Seitenketten infolge von π -stacking geschuldet.

2.3.4 Untersuchung von Co(II)-Katalysatoren mit Picolinsäure- und Hydrazin-basierten Ligandsystemen

Neben den N_2O_2 -Chelatliganden auf Basis des Salen-Grundgerüsts sollten im Rahmen dieser Arbeit weitere Cobalt(II)-basierte Komplexe in der Redoxcarboxylierung von Nitrobenzol und Anilin in Gegenwart von Methanol auf ihre katalytische Aktivität hin untersucht werden. Der Fokus sollte dabei zunächst auf Picolinsäure-basierten Cobalt(II)-Komplexen liegen, bei denen das Cobaltatom zum einen von zwei Liganden tetraedrisch koordiniert wird oder zum anderen über zwei Säurefunktionen eines Liganden tridentat koordiniert wird. Im zweiten Teil dieses Abschnitts wird in Anlehnung an den literaturbekannten, Hydrazin-basierten Liganden 2,6-Diacetylpyridin-bis(benzoylhydrazin) ein neuer Ligand synthetisiert und der entsprechende Cobalt(II)-Komplex dargestellt. Dieser wurde auf seine katalytische Aktivität in der Redoxcarboxylierung hin untersucht.

2.3.4.1 Picolinsäure-basierte Co(II)-Komplexe

Die beiden literaturbekannten Picolinsäure-basierten Systeme wurden auf unterschiedlichen Synthesewegen erhalten. Ausgehend von zwei Äquivalenten Picolinsäure konnte nach Deprotonierung mit KOH und Umsetzung mit $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ der Cobalt(II)-bispicolinato-Komplex $[\text{Co}(\text{pic})_2]$ (**104**) dargestellt werden.^[303] Hingegen wurden der Cobalt(II)-dipicolinato-Komplex $[\text{Co}(\text{dipic})]$ (**105**) ausgehend von einem Äquivalent Dipicolinsäure und $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in Methanol erhalten (Schema 2.17).^[304]



Schema 2.17: Darstellung der Picolinsäure-basierten Co(II)-Komplexe $[\text{Co}(\text{pic})_2]$ (**104**) und $[\text{Co}(\text{dipic})]$ (**105**).^[303,304]

Die Synthese von $[\text{Co}(\text{pic})_2]$ (**104**) erfolgte gemäß literaturbekannter Arbeiten.^[303,305,306] Als Produkt aus der Synthese wurde zunächst der orangefarbene Diaquakomplex $[\text{Co}(\text{pic})_2(\text{OH}_2)_2]$ erhalten, welcher durch Trocknung im Feinvakuum bei 100 °C in den wasserfreien, lilafarbenen Zielkomplex überging. Die Synthese von $[\text{Co}(\text{dipic})]$ (**105**) verlief ohne Zugabe einer Base unter Erhalt eines lilafarbenen Feststoffs. Beide Komplexe fielen im Laufe der Synthese aus Methanol aus und sind lediglich in stark polaren Lösungsmitteln löslich.⁶³ Die Komplexe wurden zudem mittels Massenspektrometrie und IR-Spektroskopie sowie über Elementaranalyse charakterisiert. Die massenspektrometrischen Untersuchungen von $[\text{Co}(\text{pic})_2]$ (**104**) zeigten neben dem Molekülionenpeak (berechnet für $[\text{M}]^+$: $m/z = 302.9816$, gefunden: $m/z = 302.9808$) auch ein Signal, welches einem Dimer der Verbindung zugeordnet werden kann (berechnet für $[\text{M}]_2^+$: $m/z = 605.9632$, gefunden: $m/z = 605.9628$). Dieser Befund zusammen mit der nicht vorhandenen Löslichkeit in Methanol bietet zwar

⁶³ Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen waren beispielsweise nur in DMSO- d_6 und Pyridin- d_5 möglich.

schlechte Voraussetzungen für den Einsatz des Komplexes als Katalysator in der Redoxcarbonylierung, dennoch wurden die beiden Komplexe auf ihre katalytische Aktivität hin untersucht.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2.7 zusammengefasst und dem [Co(salphen)] (**92**) gegenübergestellt.

Tabelle 2.7: Vergleich der Katalysatoren [Co(pic)₂] (**104**) und [Co(dipic)] (**105**) mit einer Katalysatorkonzentration von 0.5 mol% und 2.0 mol% mit dem bekannten Katalysator [Co(salphen)] (**92**)^[281] in der Redoxcarbonylierung.

	$n_{\text{KAT}} / \text{mol\%}$	Umsatz/ %	Selektivität an MPC/ %	Ausbeute an MPC/ %	TON	TOF
[Co(salphen)] (92) ^[281]	2.0	100	91	91	-	-
	0.5	54	52	96	343	25
[Co(pic) ₂] (104)	2.0	2	0	1	0	0
	0.5	0	0	0	-	-
[Co(dipic)] (105)	2.0	1	0	2	0	0
	0.5	0	0	0	-	-

T = 170 °C, p(CO) = 50 bar, t = 7 h, $n_{\text{Anilin}}/n_{\text{Nitrobenzol}} = 2:1$, n_{KAT} bezogen auf Nitrobenzol, Cokatalysator: *p*TsOH, $n_{\text{CoKAT}} = n_{\text{KAT}}$. Der Umsatz ist bezogen auf Nitrobenzol. TON und TOF beziehen sich auf den Umsatz.

Wie bereits vermutet, zeigten die untersuchten Komplexe nahezu keine katalytische Aktivität in der Redoxcarbonylierung. Bei einer Katalysatorkonzentration von 2.0 mol% war ein derart geringer Umsatz an Nitrobenzol bestimmbar, dass die Experimente für 0.5 mol% folglich nahezu keinen Umsatz zeigten. Hauptursache sollte die nicht vorhandene Löslichkeit der Komplexe in Methanol sein. An dieser Stelle wurden keine weiteren Untersuchungen von Picolinsäure-basierten Komplexen unternommen.

2.3.4.2 Der Ligand Diacetoxybenzol-bis(benzoylhydrazin) (H₂dabbh)

Als alternatives Ligandsystem für Cobalt(II)-Komplexe als potentielle Katalysatoren in der Redoxcarbonylierung wurde aufgrund einer Publikation von DEY *et al.* aus dem Jahr 2013 der Ligand 2,6-Diacetylpyridin-bis(benzoylhydrazin) in den Blickpunkt gerückt.^[307] Dieser Ligand, welcher im Allgemeinen mit H₂dapbh abgekürzt wird und über die Umsetzung von 1,6-Diacetylpyridin mit Benzoylhydrazin unter saurer Katalyse erhalten werden kann, wurde erstmalig 1979 beschrieben.^[308] Neben den in Abbildung 2.12 gezeigten literaturbekannten Co(II)-Komplexen ist eine Vielzahl weiterer Komplexe auf Basis dieses Liganden bekannt. So ist die Größe der Koordinationssphäre auf äquatorialer Ebene neben Übergangsmetallen wie Cobalt oder Nickel^[308] auch für Seltenerdmetalle mit einem größeren Ionenradius wie beispielsweise Gadolinium, Dysprosium und Ytterbium für eine Koordination geeignet.^[309]

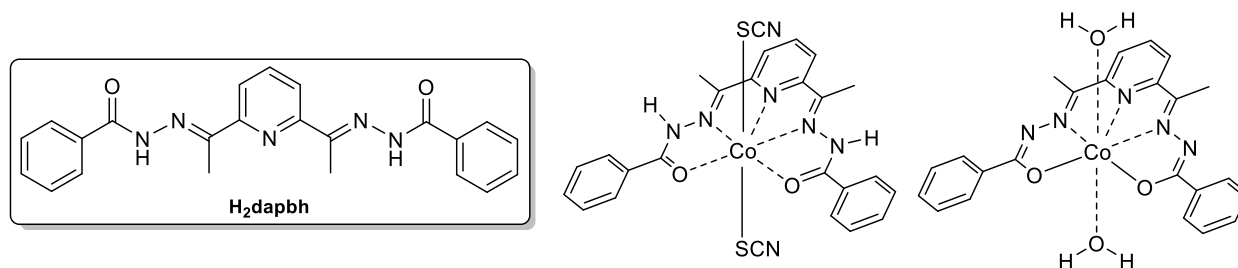
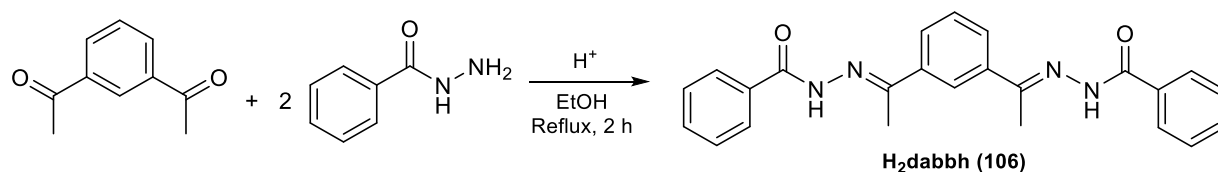


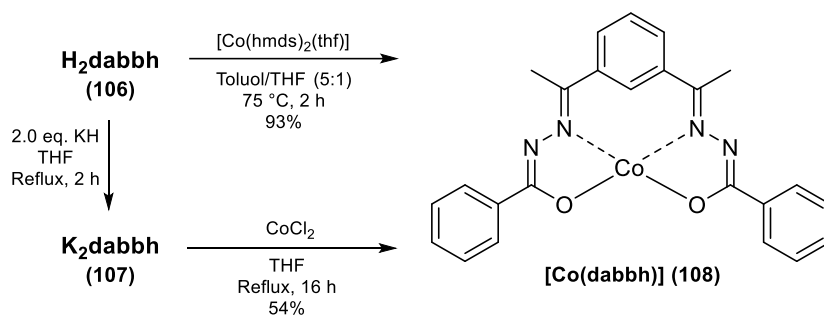
Abbildung 2.12: Der literaturbekannte Ligand H₂dabbh (links) sowie zwei ebenfalls literaturbekannte Co(II)-Komplexe [Co(H₂dabbh)(SCN)₂] (mittig) und [Co(dapbh)(OH)₂] (rechts), in denen das Zentralatom siebenfach koordiniert ist.^[309]

Der Ligand H₂dapbh, welcher in seinem Charakter als N₂O₂-Chelatligand mit aromatischen Einheiten salen-basierten Liganden ähnelt, versprach ein gewisses Potential in der Synthese geeigneter Katalysatoren für die Redoxcarboxylierung. Um eine bessere Vergleichbarkeit der Katalysatoren zu erreichen sollte der Ligand jedoch tetradentat und nicht pentadentat sein. Es wurde sich deswegen entschieden die Menge an Literatur rund um dieses Ligandensystem zu adaptieren und lediglich durch Variation des Edukts ein neues Ligandensystem zu synthetisieren, in welchem keine zusätzliche Koordination durch ein Pyridin-Stickstoffatom möglich ist. In Schema 2.18 ist die Darstellung des literaturunbekannten Liganden Diacetoxybenzol-bis(benzoylhydrazin) (H₂dabbh, **106**) gezeigt. Die Synthese verlief über eine säurekatalysierte Kondensationsreaktion von 1,3-Diacetoxybenzol mit zwei Äquivalenten Benzoylhydrazin in Ethanol. Das Gemisch wurde dabei für zwei Stunden unter Rückflussbedingungen gerührt, wobei unmittelbar das Ausfallen des Produktes als farbloser Feststoff beobachtet wurde. Nach Filtration und Waschen des Feststoffs mit Ethanol und Diethylether konnte H₂dabbh (**106**) analysenrein erhalten und mittels ¹H-, ¹³C-NMR- und IR-Spektroskopie, sowie mittels ESI(+)-Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert werden.



Schema 2.18: Darstellung von Diacetoxybenzol-bis(benzoylhydrazin) (H₂dabbh) (**106**).

Die Komplexierung von Cobalt(II) wird für den einleitend vorgestellten, literaturbekannten Liganden H₂dapbh nur unter Erhalt zusätzlicher Substituenten in axialer Position beschrieben (vgl. Abbildung 2.12). Die Metallierung des nicht literaturbekannten Liganden H₂dabbh (**106**) sollte daher unter Eliminierung von Hexamethyldisilazanid ausgehend von [Co(hmds)₂(thf)] oder über eine Salzeliminierung mit K₂(dabbh) (**107**) und CoCl₂ erfolgen. Die für die Salzeliminierung benötigte Vorstufe **107** konnte durch Umsetzung des Neutral-liganden mit zwei Äquivalenten Kaliumhydrid realisiert werden. Die Verbindung K₂(dabbh) (**107**) wurde als gelber Feststoff isoliert und mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse charakterisiert. Der Erhalt von [Co(dabbh)] (**108**) konnte über beide Routen realisiert werden, wobei die einstufige Darstellung mit besseren Ausbeuten verläuft.



Schema 2.19: Darstellung des nicht literaturbekannten [Co(dabbh)] (**108**) ausgehend von H₂dabbh (**106**) über eine einstufige Amineliminierungsrouten sowie zweistufig über die Salzeliminierungsrouten mit K₂(dabbh) (**107**).

Das vermeintliche Produkt aus einem Testansatz für die Komplexierung von Cobalt(II) über die Reaktion von $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ mit dem protonierten Neutralliganden wurde für einen Kristallisationsansatz verwendet. Dabei konnte durch Lagerung einer gesättigten Lösung des Komplexes in DMSO durch mehrtägiges Eindiffundieren von Methanol Einkristalle erhalten werden, welche für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. In Abbildung 2.13 sind die erhaltene Molekülstruktur sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel gezeigt. Die Verbindung kristallisierte in Form roter Blöcke im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein dimerer Komplex, welcher über verbrückende Methanolat-Anionen verfügt, die verzerrt oktaedrisch ein weiteres Cobaltatom zwischen den Ebenen der Dimere koordinieren. Es zeigte sich, dass es sich bei den monomeren Einheiten nicht um die gewünschte Zielverbindung, sondern um ein Nebenprodukt bzw. um das Produkt einer Umlagerung des gewünschten Komplexes handelt. So befindet sich nicht nur ein Cobaltatom im Zentrum der Ligandensphäre, sondern zwei, welche mit einem Co-Co-Abstand von etwa 2.81 Å voneinander entfernt sind. Dies ist letztlich nur durch eine Oxidation des Liganden an jenem Kohlenstoffatom in 2-Position der 1,3-Diacetoxybenzol-Einheit möglich, wobei das eingeführte Sauerstoffatom beide Cobaltatome in der Ligandensphäre koordinativ stabilisiert. Am Ligandrückgrat koordiniert pro Monomer ein Essigsäure-Anion mit seinen beiden Sauerstoffatomen an jeweils eines der Cobaltatome, was letztlich zu einem verzerrt oktaedrischen Ligandenfeld für beide Cobaltionen führt. Das Vorhandensein der Methanolat- und der Essigsäure-Anionen kann nur auf eine unvollständige bzw. eine mit Luftsauerstoff kontaminierte, Aufarbeitung des Reaktionsgemischs zurückgeführt werden. Die selektive Darstellung der erhaltenen Struktur bei der Umsetzung des Neutralliganden mit $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ konnte mit spektroskopischen Untersuchungen oder mittels Elementaranalyse nicht bestätigt werden.

Die verzerrt oktaedrische Koordination der beiden Cobaltatome innerhalb der Ligandensphäre spiegelt sich gut in den gefundenen Bindungslängen und -winkeln wider. So zeigen beispielsweise die Winkel zwischen Co1 und den Sauerstoffatomen O1, O3 und O16, sowie dem Stickstoffatom N1 in äquatorialer Position eine Abweichung um etwa $\pm 8^\circ$ von den idealen 90° . Auch die stellvertretend genannten Bindungen Co1-O4 und Co1-O12 sind um etwa 5° von einer idealen 180° -Achse abgewinkelt. In Bezug auf die Bindungslängen lassen sich etwas kürzere Bindungen von den Cobaltatomen zu den koordinierenden Stickstoffatomen (Co1-N1: ~ 1.85 Å, Co2-N3: ~ 1.85 Å) als zu den Sauerstoffatomen der Seitenkette (Co1-O1: ~ 1.87 Å, Co2-O2: ~ 1.86 Å) finden. Da erwartungsgemäß die Koordination der deprotonierten Sauerstoffatome einen kovalenteren Charakter und folglich einen kürzeren Bindungsabstand aufweisen sollte, kann dieser gegenläufige Effekt nur über das weitere Sauerstoffatom erklärt werden, welches beide Cobaltatome koordiniert und das Metallion ins Zentrum des Liganden zieht. Die axial koordinierenden Sauerstoffatome des Acetoxy-Anions und der Methanolat-Anionen weisen eine deutlich längere Bindung zum Zentralion auf. Dies könnte eine Folge des JAHN-TELLER-Effekts sein, welcher i. d. R. für oktaedrische *low spin* Komplexe des Cobalts in der Elektronenkonfiguration d^7 beobachtet wird. Während die beiden Cobaltatome innerhalb der Ligandensphäre leicht verzerrt oktaedrisch koordiniert sind, ist für das zentrale Cobaltatom der beiden monomeren Einheiten kein bestimmtes Koordinationspolyeder identifizierbar. Es lassen sich dennoch zwei Unterschiede beobachten. Die Bindungslängen zwischen Co5-O15 und Co5-O16 sind mit etwa 2.27 Å deutlich länger, als jene zwischen Co5-O11, Co5-O12, Co5-O13 und Co5-O14 mit etwa 2.00 bis 2.05 Å. Da die beiden längeren Bindungen jedoch nicht auf einer Achse liegen, kann es sich nicht um einen vergleichbaren JAHN-TELLER-Effekt handeln.

Die unterschiedlichen Abstände müssen folglich auf sterische Effekte und der damit verbundenen optimalen Raumnutzung zurückgeführt werden. Diese zeigt sich auch in den Bindungswinkeln, welche von den theoretischen 90° innerhalb eines Oktaeders stark abweichen. So lässt sich keine klare äquatoriale Ebene von vier Atomen um das Zentralatom Co5 ermitteln.

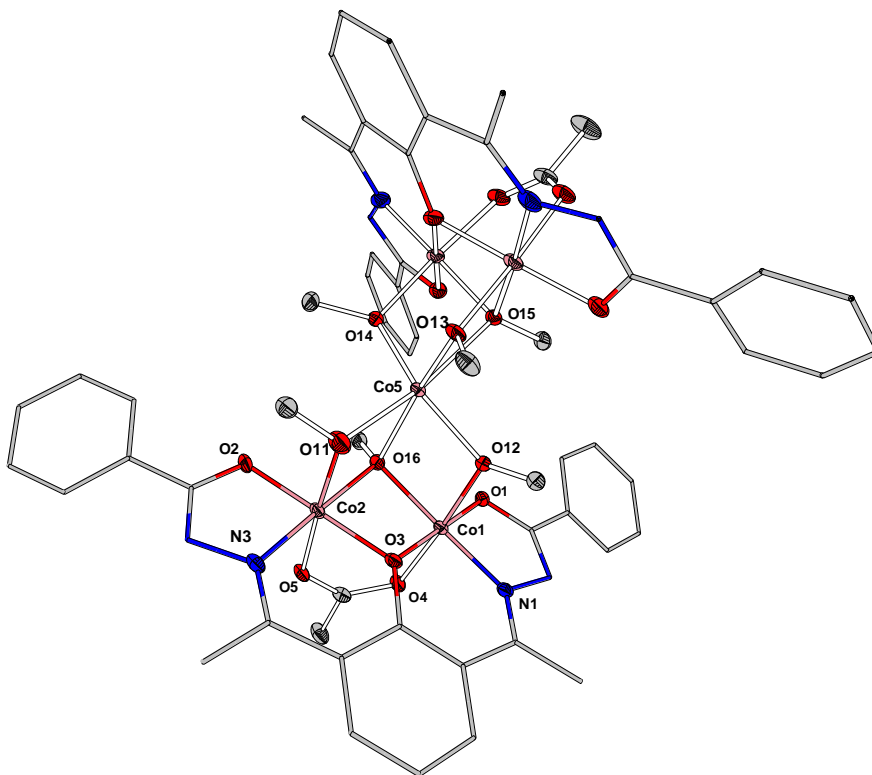


Abbildung 2.13: Erhaltene Molekülstruktur bei der Kristallisation von $[\text{Co}(\text{dabbh})]$ (**108**). Wasserstoffatome, Fehlorderungen und die mit auskristallisierten MeOH- und DMSO-Moleküle, welche nicht Teil des Komplex-Moleküls sind, sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Aus demselben Grund sind die Ellipsoide nur mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt und für die beiden Liganden wird lediglich die Stab-Darstellung verwendet. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / $^\circ$: Co1-Co2: 2.8065(7), Co1-O1: 1.872(2), Co1-O3: 1.876(2), Co1-O4: 1.929(2), Co1-O12: 1.868(2), Co1-O16: 1.924(2), Co1-N1: 1.849(3), Co2-O2: 1.855(3), Co2-O3: 1.869(3), Co2-O5: 1.933(2), Co2-O11: 1.884(2), Co2-O16: 1.926(2), Co2-N3: 1.854(3), Co5-O11: 2.046(2), Co5-O12: 2.009(2), Co5-O13: 2.038(3), Co5-O14: 2.006(3), Co5-O15: 2.269(2), Co5-O16: 2.270(3), Co1-O3-Co2: 97.09(11), Co1-O16-Co2: 93.63(10), O1-Co1-N1: 85.28(12), N1-Co1-O4: 90.43(12), N1-Co1-O12: 93.48(12), O3-Co2-O16: 82.46(10), O2-Co2-N3: 85.18(13), N3-Co2-O5: 88.77(12), N3-Co2-O11: 93.72(12), O11-Co5-O12: 103.26(10), O11-Co5-O14: 105.21(10), O12-Co5-O15: 86.38(9), O14-Co5-O15: 71.93(10), O12-Co5-O16: 71.33(9), O12-Co5-O13: 104.62(11).

Zum Vergleich der beschriebenen Koordinationschemie mit verwandten Strukturmotiven aus der Literatur liegt zunächst der Vergleich mit Komplexen auf Basis des literaturbekannten Liganden H_2dabph nahe, welcher schon in den einleitenden Worten kurz beschrieben wurden (vgl. Abbildung 2.12). Dabei werden Cobalt(II)-Komplexe mit diesem Liganden stets mit einem Zentralatom erhalten, nie aber mit zwei diskutiert.^[307] Das in den aromatischen Zyklus eingebaute Stickstoffatom wirkt als weiterer Koordinationspartner und das gesamte Ligandrückgrat erfährt eine Verzerrung aus sterischen Gründen. Dies ist zwar ein Hinweis darauf, dass dieser analoge Ligand zu räumlich anspruchsvoll für das Zentralatom ist, jedoch wurde eine dimere Struktur nicht beobachtet. Leider findet sich in der Literatur neben der Vielzahl an Kristallstrukturen mit großen Metallionen, wie Mangan(II)^[310], Eisen(II)^[311], Uran(VI)^[312], Thorium(IV)^[313] oder verschiedenen Elementen der seltenen

Erden^[309] keine Komplexierung von Metallen mit deutlich geringerem Ionenradius, bei welchen möglicherweise ein ähnliches Phänomen zu beobachten wäre.

In einer Publikation von BERMEJO, CASELLA und SORACE sowie deren Mitarbeiter, wurde der Ligand Bis(4-methyl-3-thiosemicarbazon)-1,3-Diacetoxybenzol und dessen Derivat, welches in 2-Position der 1,3-Diacetoxy-Einheit mit einer Hydroxyl-Gruppe substituiert ist, beschrieben. Dieses entstand durch eine unerwartete Hydroxylierung in der beschriebenen 2-Position, wobei es zur selektiven Bildung eines dinuklearen Kupfer(II)-Komplexes in Form eines Dimers kam (Abbildung 2.14). Die beschriebene Reaktion ist vergleichbar mit der zur erhaltenen Kristallstruktur, da zum einen eine Oxidation in derselben Position stattgefunden hat und zum anderen die Bildung eines dinuklearen Komplexes beobachtet wurde. Auf den Vergleich von Bindungslängen wird aufgrund mangelnder Daten aus der Literatur sowie der schlechten Vergleichbarkeit der Koordinationsmodi des Kupfers mit jenen des Cobalts verzichtet.

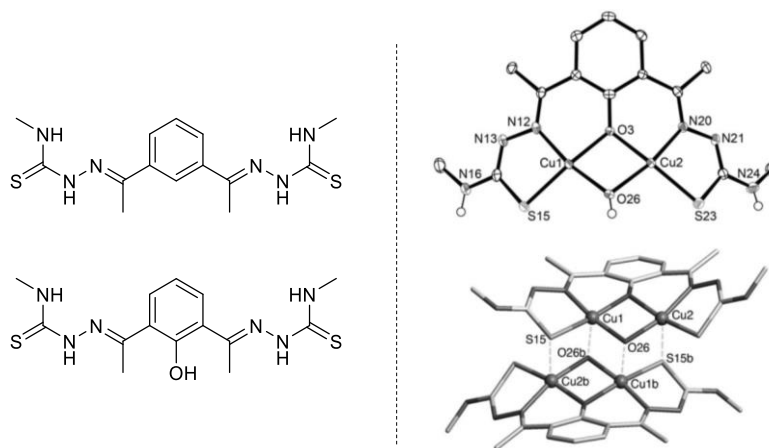
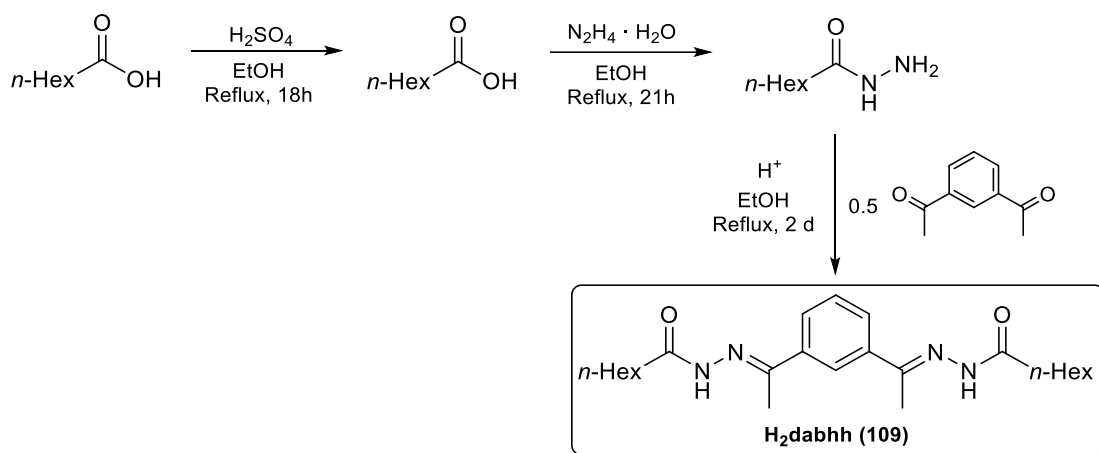


Abbildung 2.14: Der Ligand Bis(4-methyl-3-thiosemicarbazon)-1,3-Diacetoxybenzol (links oben) und sein Derivat (links unten), sowie der dinukleare Kupfer(II)-Komplex als Dimer (rechts unten) und seine monomere Einheit (rechts oben).

Der analysenreine Komplex [Co(dabbh)] (**108**) wurde gemäß seiner eingangs definierten Bestimmung als Katalysator in der Redoxcarbonylierung von Nitrobenzol und Anilin in Gegenwart von Methanol untersucht. Dabei zeigten mehrere Tests, dass auch bei verhältnismäßig hohen Katalysatorkonzentrationen von bis zu 10 mol% keine Bildung des gewünschten Carbamats MPC mittels Gaschromatographie nachweisbar war. [Co(dabbh)] (**108**) ist wahrscheinlich nicht zuletzt wegen seiner mangelnden Löslichkeit sowie der Neigung zur Dimerbildung, wie die Kristallstrukturanalyse des Nebenprodukts zeigte, kein geeigneter Katalysator.

Zur Verbesserung der Löslichkeit und Reduzierung des π -stackings wurde die Seitenkette des Liganden, welche bei H₂dabbh (**108**) aus einer Benzoylhydrazin-Einheit besteht, durch eine Heptansäurehydrazid-Einheit substituiert. Der substituierte Ligand wird im Folgenden als Diacetoxybenzyl-bis(heptansäure-hydrazin) (H₂dabbh, **109**) bezeichnet. Das für die Synthese notwendige Heptansäurehydrazid wurde nach einer Vorschrift von THORAT *et al.* synthetisiert.^[314] Dabei wurde ausgehend von Heptansäure über die Reaktion mit Schwefelsäure in Ethanol der Heptansäureethylester erhalten, welcher im Weiteren mit einer Lösung von Hydrazin ($\omega = 80\%$ in H₂O) zur gewünschten Zielverbindung umgesetzt wurde. Beide Zwischenstufen wurden

jeweils analysenrein erhalten. Die Umsetzung zum gewünschten Liganden (**109**) verlief letztlich über die Reaktion mit einem halben Äquivalent an 1,3-Diacetoxybenzol und katalytischen Mengen an Essigsäure. Nach zweitägigem Rühren unter Rückflussbedingungen konnte H₂dabhh (**109**) als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 22% erhalten werden (Schema 2.20). Die Charakterisierung erfolgte mittels ¹H-NMR, ¹³C-NMR- und IR-Spektroskopie, ESI(+)-Massenspektrometrie und Elementaranalyse.

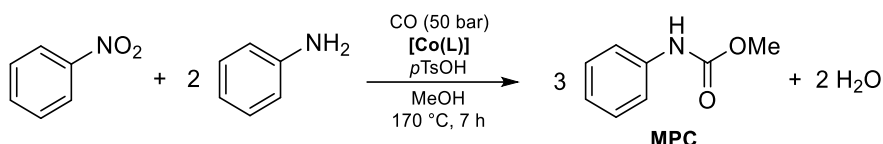


Schema 2.20. Darstellung von Diacetoxybenzyl-bis(heptansäurehydrazin) (H₂dabhh) (**109**).

Der erhaltene Neutralligand **109** wurde im weiteren Verlauf auch mit [Co(hmds)₂(thf)] zum entsprechenden Cobalt-Komplex [Co(dabhh)] (**110**) umgesetzt, wobei jedoch kein Umsatz beobachtet oder nachgewiesen werden konnte. Die alternative Route über eine Salzeliminierungsreaktion aus dem Kaliumsalz des Liganden und CoCl₂ scheiterte an der Darstellung von K(dabhh). Der Einsatz des Deprotonierungsreagenzes Kaliumhydrid schien dabei den Liganden zu zersetzen. Da bereits der Neutralligand (**109**) höchst unlöslich gegenüber den gängigen Lösungsmitteln war und die etablierten Routen zur Darstellung eines Cobalt-Komplexes fehlschlagen, wurde auf weitere Untersuchungen zu diesem Ligandsystem verzichtet.

2.4 ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieses Projektes der vorliegenden Arbeit sollten dianionische N_2O_2 -Chelatliganden basierend auf der Salen-Grundstruktur, sowie deren Cobalt(II)-Komplexe dargestellt und auf ihre katalytische Aktivität in der Redoxcarboxylierung von Nitrobenzol und Anilin in Gegenwart von Methanol zu Methyl-*N*-phenylcarbammat (MPC) untersucht werden (Schema 2.21). Das Carbamat MPC kann durch thermisches Cracken in das entsprechende Isocyanat überführt werden. In Weiterführung dieser Arbeiten könnte eine Phosgen-freie Produktion von Polyurethanen entwickelt werden.



Schema 2.21: In der vorliegenden Arbeit untersuchte Redoxcarboxylierung von Nitrobenzol und Anilin in Gegenwart von Methanol zum Carbamat MPC. Als Katalysatoren wurden Co(II)-Komplexe mit $L = N_2O_2$ -Chelatligand untersucht.

Ausgehend von der Grundstruktur des Salen-Liganden konnten durch Variation der Diamin- und/oder der Aldehyd-Vorstufen verschiedene Liganden erhalten werden. So wurden zum einen Derivate des Salens erhalten, welche in *para*-Position durch ein Halogen substituiert sind (Abbildung 2.15, roter Kasten). Die Komplexe $[\text{Co}(p\text{-X-salen})]$ mit $X = \text{F}$ (**88**), Cl (**89**), Br (**90**), welche charakterisiert und für **88** und **89** auch mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht werden konnten, sollten Informationen über den Einfluss substituierter elektronegativer Substituenten auf die katalytische Aktivität des Systems geben. Des Weiteren wurde das aromatische $6\text{-}\pi$ -Elektronensystem der Salicylaldehyd-Einheit durch ein aromatisches $10\text{-}\pi$ -Elektronensystem einer 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyd-Einheit erweitert und mit verschiedenen sterisch anspruchsvollen Diaminen umgesetzt, welche zudem größer werdende aromatische Systeme aufweisen (Ethylendiamin \rightarrow 1,2-Phenyldiamin \rightarrow 2,3-Diamionaphthalin) (Abbildung 2.15, grüner Kasten). Die Liganden, sowie ihre Cobalt(II)-Komplexe konnten, mit Ausnahme von Einkristallstrukturanalysen, charakterisiert werden. Als drittes wurden Komplexe synthetisiert, welche ausgehend von Salen in ihrer Brückeneinheit variiert wurden. Dabei wurde das Diamin Diaminothiadiazol (**97**) erfolgreich zum Liganden $\text{H}_2\text{Salathiadiazol}$ (**96**) und dem entsprechenden Cobalt(II)-Komplex umgesetzt. Ebenso konnte der Komplex $[\text{Co}(\text{salnaphen})]$ (**93**) dargestellt werden, bei welchem der Einfluss des erweiterten aromatischen Systems der Brückeneinheit untersucht werden konnte und mit den etablierten Komplexen des $[\text{Co}(\text{salen})]$ (**91**) und $[\text{Co}(\text{salphen})]$ (**92**) verglichen wurde. Die Komplexe $[\text{Co}(\text{salnaphen})]$ (**93**) und $[\text{Co}(\text{salathiadiazol})]$ (**94**) wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmalig beschrieben und charakterisiert (Abbildung 2.15, blauer Kasten). Tabelle 2.8 fasst die erhaltenen katalytischen Kenngrößen der untersuchten Komplexe für die Redoxcarboxylierung zusammen.

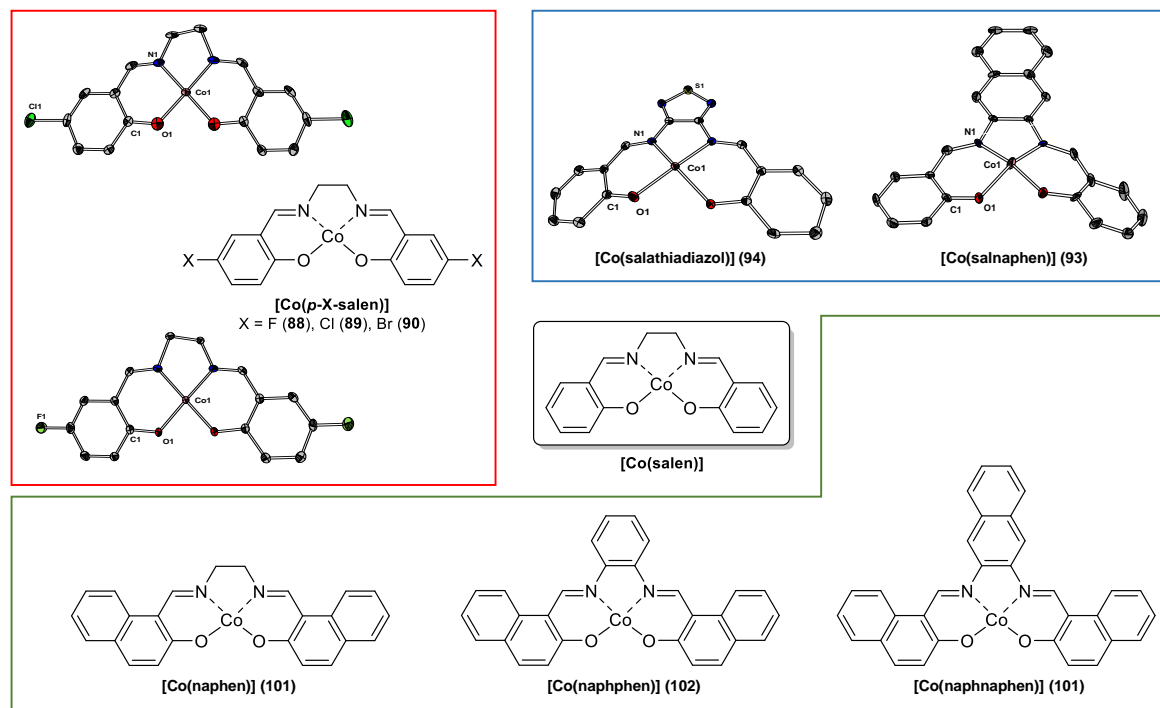


Abbildung 2.15: In der vorliegenden Arbeit untersuchte Co(II)-Komplexe auf Basis des Salen-Liganden (Mitte). Roter Kasten: Variation des Salen-Grundgerüsts durch Substitution mit Halogenen in *para*-Position. Blauer Kasten: Variation in der Brückeneinheit. Grüner Kasten: Liganden mit höherem sterischen Anspruch und in der Brückeneinheit größer werdenden aromatischen Systemen.

Tabelle 2.8: Zusammenfassung der in dieser Arbeit bestimmten katalytischen Kenngrößen für die Redoxcarboxylierung von Nitrobenzol und Anilin in Gegenwart von Methanol für die hier untersuchten Cobalt(II)-Komplexe mit N₂O₂-Chelatliganden.

	$n_{\text{KAT}} / \text{mol}\%$	Umsatz/ %	Selektivität an MPC/ %	Ausbeute an MPC/ %	TON	TOF
[Co(salen)] (91) ^[281]	2.0	42	64	27	-	-
	0.5	95	73	69	178	49
[Co(salphen)] (92) ^[281]	2.0	100	91	91	-	-
	0.5	54	96	52	343	25
[Co(<i>p</i> -F-salen)] (88)	0.5 ^[281]	22	68	15	-	-
	2.0	66	91	60	60	12
[Co(<i>p</i> -Cl-salen)] (89)	0.5 ^[281]	33	79	26	-	-
	2.0	62	87	54	81	12
[Co(<i>p</i> -Br-salen)] (90)	0.5 ^[281]	23	74	17	-	-
	2.0	64	84	54	80	11
[Co(naphen)] (101)	2.0	49	35	35	51	7
	0.5	11	12	12	72	10
[Co(naphphen)] (102)	2.0	28	14	51	21	3
	0.5	21	14	70	84	12
[Co(naphnaphen)] (103)	0.5	14	4	24	6	1
	2.0	15	4	28	25	4
[Co(salnaphen)] (93)	2.0	97	95	98	142	20
	0.5	12	6	50	34	5
[Co(salathiadiazol)] (94)	2.0	20	7	37	11	2
	0.5	12	2	15	11	2

T = 170 °C, p(CO) = 50 bar, t = 7 h, $n_{\text{Anilin}}/n_{\text{Nitrobenzol}} = 2:1$, n_{KAT} bezogen auf Nitrobenzol, Cokatalysator: *p*TsOH, $n_{\text{CoKAT}} = n_{\text{KAT}}$. Der Umsatz ist bezogen auf Nitrobenzol. TON und TOF beziehen sich auf den Umsatz.

Die untersuchten Komplexe wurden gemäß der strukturellen Variation betrachtet, woraus sich für die in *para*-Position halogensubstituierten Komplexe der Trend erkennen ließ, dass in der Reihe $F \rightarrow Cl \rightarrow Br$ eine Abnahme der katalytischen Kenngrößen Umsatz, Selektivität und Ausbeute eintrat und folglich der Katalysator in seiner Funktion schlechter wurde. Ein Vergleich von $[Co(p\text{-F-salen})]$ (**85**) mit $[Co(salen)]$ (**91**) zeigte, dass die Selektivität für MPC bei **85** etwas höher war, jedoch bei Umsatz und Ausbeute der klassische Katalysator deutlich besser ist. In der Reihe der sterisch anspruchsvoller werdenden Verbindungen **101–103** zeigte sich eine deutliche Abnahme der Werte für die katalytischen Kenngrößen, was vor allem eine Folge der schlechter werdenden Löslichkeit der Verbindungen ist. Im direkten Vergleich von $[Co(naphen)]$ (**101**) mit $[Co(salen)]$ (**91**), bzw. analog von $[Co(naphphen)]$ (**102**) mit $[Co(salphen)]$ (**92**), wurde deutlich, dass diese Systeme nicht mit ihren klassischen Analoga konkurrieren können. Für den Komplex $[Co(salathiadiazol)]$ (**94**) konnte gezeigt werden, dass dieser zwar eine Aktivität in der untersuchten Katalyse zeigt, welche jedoch für eine Anwendung zu niedrig und somit fern einer Konkurrenz zu den klassischen Systemen ist. Lediglich $[Co(salnaphen)]$ (**93**) konnte in seinem Potential als Katalysator überzeugen. So zeigte sich, dass in der Reihe $[Co(salen)]$ (**91**) \rightarrow $[Co(salphen)]$ (**92**) \rightarrow $[Co(salnaphen)]$ (**93**) eine Zunahme der Selektivität von MPC beobachtet wurde. Für die Kenngrößen Umsatz und Ausbeute wurden für **93** im Vergleich mit $[Co(salphen)]$ (**92**) ähnliche und folglich deutlich höhere Werte als für $[Co(salen)]$ (**91**) beobachtet. Bei einer verringerten Katalysatorkonzentration zeigte sich jedoch, dass ein großer Einbruch für $[Co(salnaphen)]$ (**93**) in den katalytischen Kenngrößen zu verzeichnen ist.

Ferner konnte gezeigt werden, dass die Komplexe $[Co(pic)_2]$ (**104**) und $[Co(dipic)]$ (**105**) eine verschwindend geringe katalytische Aktivität in der untersuchten Katalyse aufweisen. Letztlich wurde der Cobalt(II)-Komplex $[Co(dabbh)]$ (**108**) synthetisiert, charakterisiert und auf seine katalytische Aktivität hin untersucht. Die Bildung des gewünschten MPC konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Diese Liganden sind offenbar unter den zum Teil drastischen Bedingungen der Katalyse instabil.

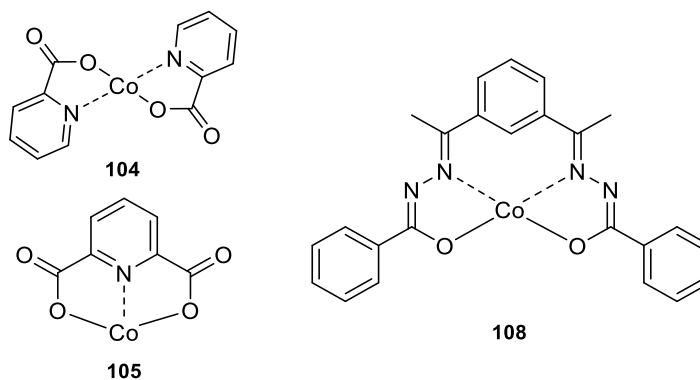
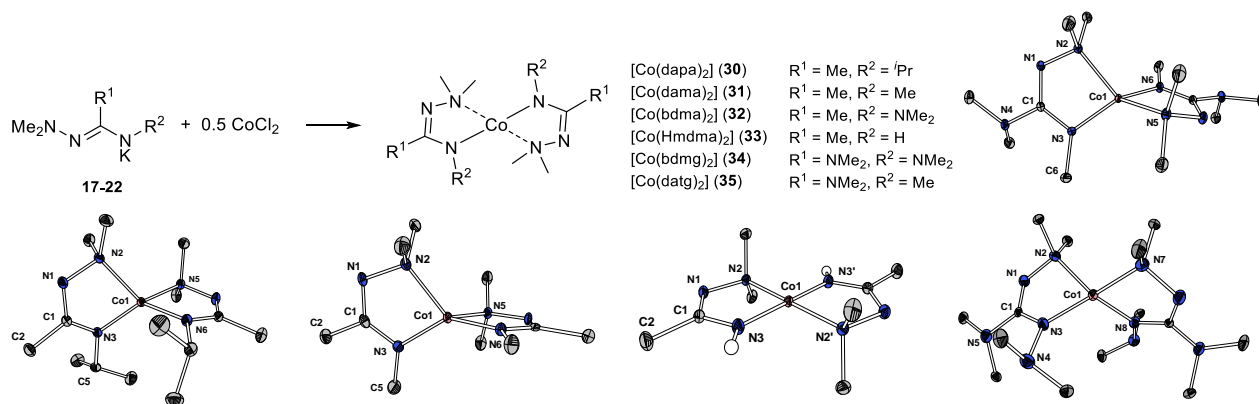


Abbildung 2.16: Im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte und auf ihre katalytische Aktivität hin untersuchte Cobalt(II)-Komplexe. $[Co(pic)_2]$ (**104**, links oben), $[Co(dipic)]$ (**105**, links unten), $[Co(dabbh)]$ (**108**, rechts).

3. Kapitelübergreifende Zusammenfassung

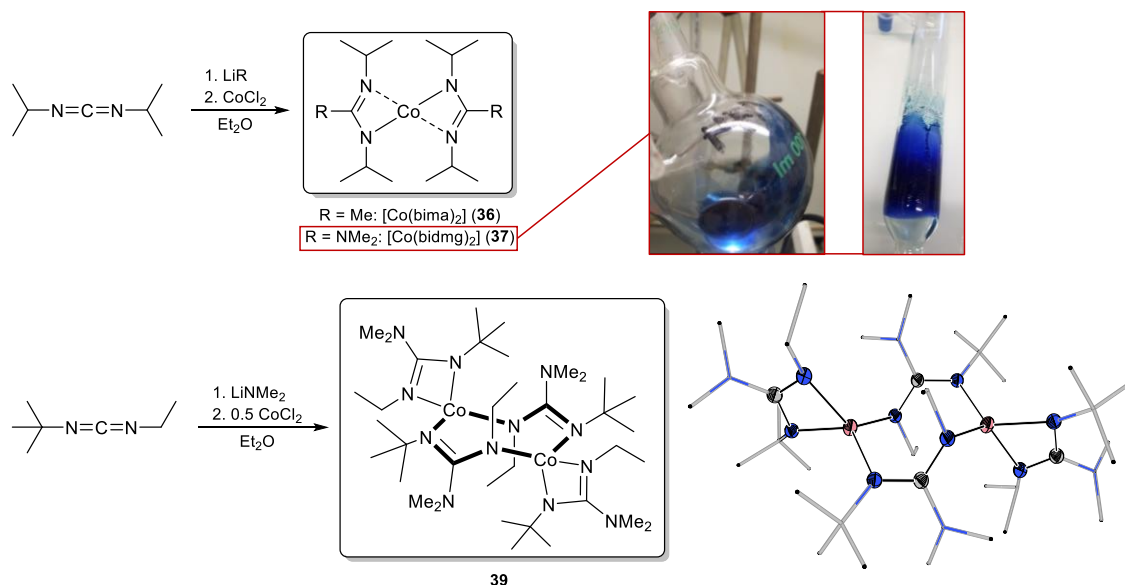
Die vorliegende Dissertation gliedert sich in zwei Kapitel. Gegenstand **des ersten Kapitels** ist die Synthese, Charakterisierung und die thermische Untersuchung flüchtiger Übergangsmetall-Komplexe mit Stickstoff-Chelatliganden basierend auf einem Amidinat-, Guanidinat- und 1,4-Diazadien-Rückgrat. Der Forschungsschwerpunkt liegt bei den Metallen Cobalt und Ruthenium. Die Verbindungen werden in ihrem Potential als alternative Präkursoren für die chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) oder für die Atomlagenabscheidung (ALD) von Metallen diskutiert.

In Bezug auf flüchtige Cobalt-Komplexe mit *N*-Amino-Amidinat- und -Guanidinat-Liganden konnten die Verbindungen [Co(dapa)₂] (**30**), [Co(dama)₂] (**31**), [Co(bdma)₂] (**32**), [Co(Hmdma)₂] (**33**), [Co(bdmg)₂] (**34**) und [Co(datg)₂] (**35**) erhalten und charakterisiert werden (Schema 3.1). Die Cobalt-Komplexe **30–35** liegen als im Feinvakuum unter 100 °C unzersetzt sublimierbare Feststoffe vor. Die thermogravimetrischen Untersuchungen bei Normaldruck zeigen, dass die Komplexe einer einstufigen Zersetzung bei 187–225 °C unterliegen, wobei der jeweils hohe Gesamtmasseabbau mit einem simultan zur Zersetzung verlaufenden Verdampfungsprozess zu erklären ist. Komplexe mit ein oder zwei eingebauten Hydrazineinheiten im Ligandenrückgrat zerfallen wegen der instabilen N-N-Bindungen bei niedrigeren Temperaturen. Mit Ausnahme von [Co(Hmdma)₂] (**33**) zeigen alle Verbindungen einen Schmelzpunkt. Dieser lag für **30**, **31**, **34** bzw. **35** unter 100 °C, wohingegen jener von [Co(bdma)₂] (**32**) wegen einer vermutlich höheren Gitterenergie im Festkörper deutlich höher beobachtet wurde. In der Regel korrelieren höhere Schmelzpunkte mit einem höheren Molekulargewicht. Nach der Zersetzung konnte im Rückstand mit Ausnahme von [Co(Hmdma)₂] (**33**) jeweils eine mikrokristalline Phase von elementarem Cobalt mittels RPD nachgewiesen werden.



Schema 3.1: Erfolgreich dargestellte, charakterisierte und thermisch untersuchte Cobalt-Komplexe mit *N*-Amino-Amidinat- und -Guanidinat-Liganden (**30–35**).

Weiterhin konnten die klassischen *N*-Organo-Amidinat- und -Guanidinat-Komplexe [Co(bima)₂] (**36**) und [Co(bidmg)₂] (**37**) sowie der dinukleare Komplex [Co₂(tedmg)₄] (**39**) dargestellt werden (Schema 3.2). Komplex **36** war literaturbekannt und wurde lediglich zu Vergleichszwecken reproduziert. Die dinukleare, kaum flüchtige Spezies [Co₂(tedmg)₄] (**39**) bildete sich aufgrund der asymmetrischen Substitution als thermodynamisch stabilste Modifikation.



Schema 3.2: Darstellung der Cobalt-Komplexe **36**, **37** und **39** mit klassischen *N*-Organo-Amidinat- und -Guanidinat-Liganden. Foto oben rechts: Komplex **37** in der flüssigen Phase bei 60 °C und Kondensat von **37**.

Ein Vergleich von Komplexen mit *N*-Amino- und *N*-Organo-substituierten Amidinat-Liganden zeigte, dass bei nahezu gleichem Molekulargewicht die klassischen *N*-Organo-Amidinat-Komplexe einen niedrigeren Schmelz- und Zersetzungspunkt aufweisen als entsprechende hydrazinbasierte *N*-Dimethylamino-substituierte Analoga. Bei den Guanidinat-Liganden mit *N*-Amino- bzw. *N*-Organo-Substituenten offenbarte sich für Verbindungen mit vergleichbarem Molekulargewicht ein gegenteiliger Trend. So war ein früherer Zerfall der hydrazinbasierten Komplexe zu beobachten. Dies kann als *Proof of Concept* angesehen werden kann, dass hydrazinbasierte Verbindungen aufgrund ihrer instabilen N-N-Bindung einer erwartungsgemäß früher eintretenden Zersetzung unterliegen.

Als weiterer Forschungsschwerpunkt wurden drei Verbindungsklassen flüchtiger Ruthenium(II)-Komplexe dargestellt und thermoanalytisch untersucht. Dabei war es möglich, die in Abbildung 3.1 gezeigten Ruthenium-Carbonyl-, -Aren- und -Cyclopentadienyl-Komplexe mit hydrazinbasierten Amidinat- oder Guanidinat-Liganden zu erhalten. Der Ruthenium-Carbonyl-Komplex [Ru(bdmg)₂(CO)₂] (**44**) und der Ruthenium-Carbamoyl-Komplex [Ru(bdmf)(bdmf-CO)(CO)₂] (**45**) lassen sich im Hochvakuum bei 120 °C sublimieren. Mittels TGA/SDTA-Messungen konnte ein zweistufiger Abbau der Komplexe ermittelt werden, welcher jeweils knapp unter 200 °C eintrat. In den Rückständen aus den thermogravimetrischen Analysen wurde eine mikrokristalline Phase von elementarem Ruthenium nachgewiesen. Eine zersetzungsfreie Verdampfung von **44** und **55** ist bei Normaldruck möglich. Durch TGA-Messungen unter isothermen Bedingungen bei Normaldruck konnten für Verbindung **45** Verdampfungsraten von 5% bei 120 °C und von knapp 22% bei 150 °C jeweils

innerhalb einer Stunde ermittelt werden. Der Ruthenium-Aren-Komplex $[\text{RuCl}(p\text{-cymol})(\text{bdma})]$ (**46**) zeigte eine mehrstufige Zersetzung über einen Temperaturbereich von mehreren hundert Grad Celsius. Der dinukleare Komplex $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{bdmg})]_2$ (**48**) und der mononukleare Komplex $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{bdmg})(\text{CO})]$ (**49**) wurden erhalten (Abbildung 3.1), wobei ersterer keine ausreichende Flüchtigkeit zeigte. Die niedrige Schmelztemperatur und das breite Temperaturfenster von etwa 100 °C für eine zersetzungsfreie Verdampfung rücken hingegen Komplex **49** als alternativen Präkursor für ALD- und/oder CVD-Prozesse in den Fokus.

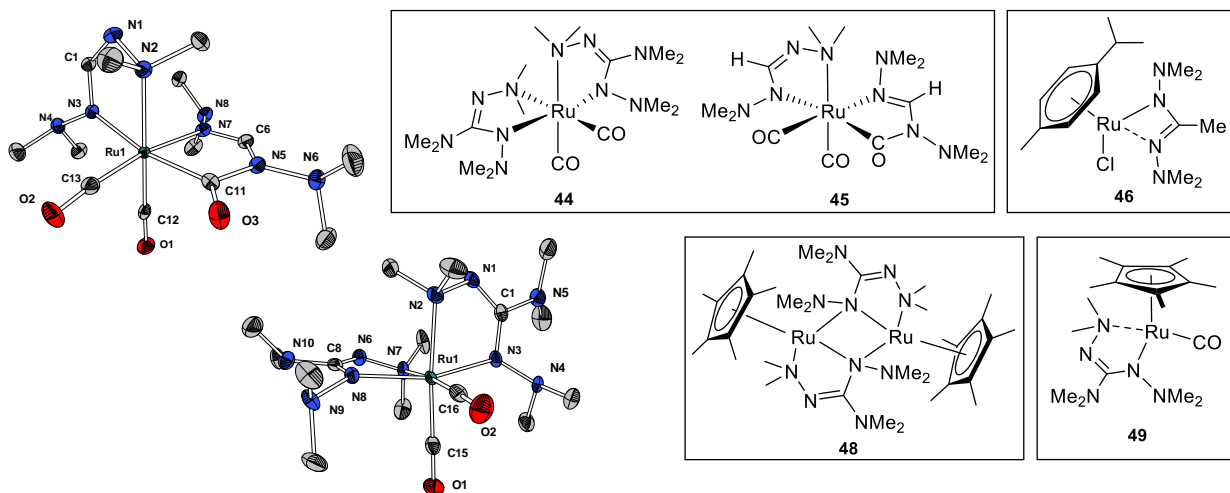
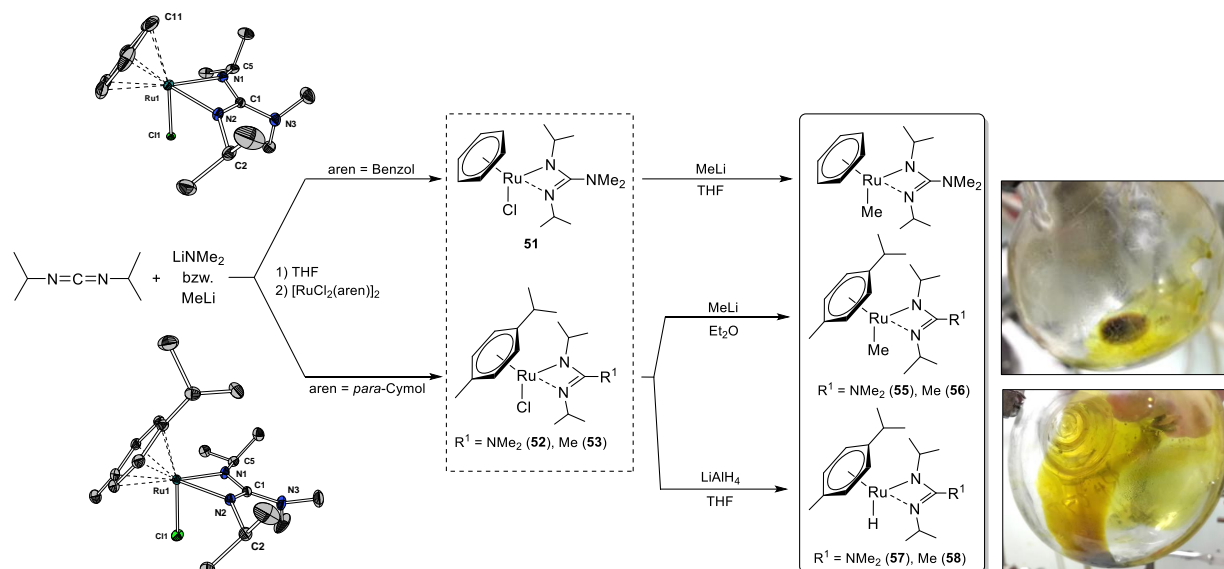


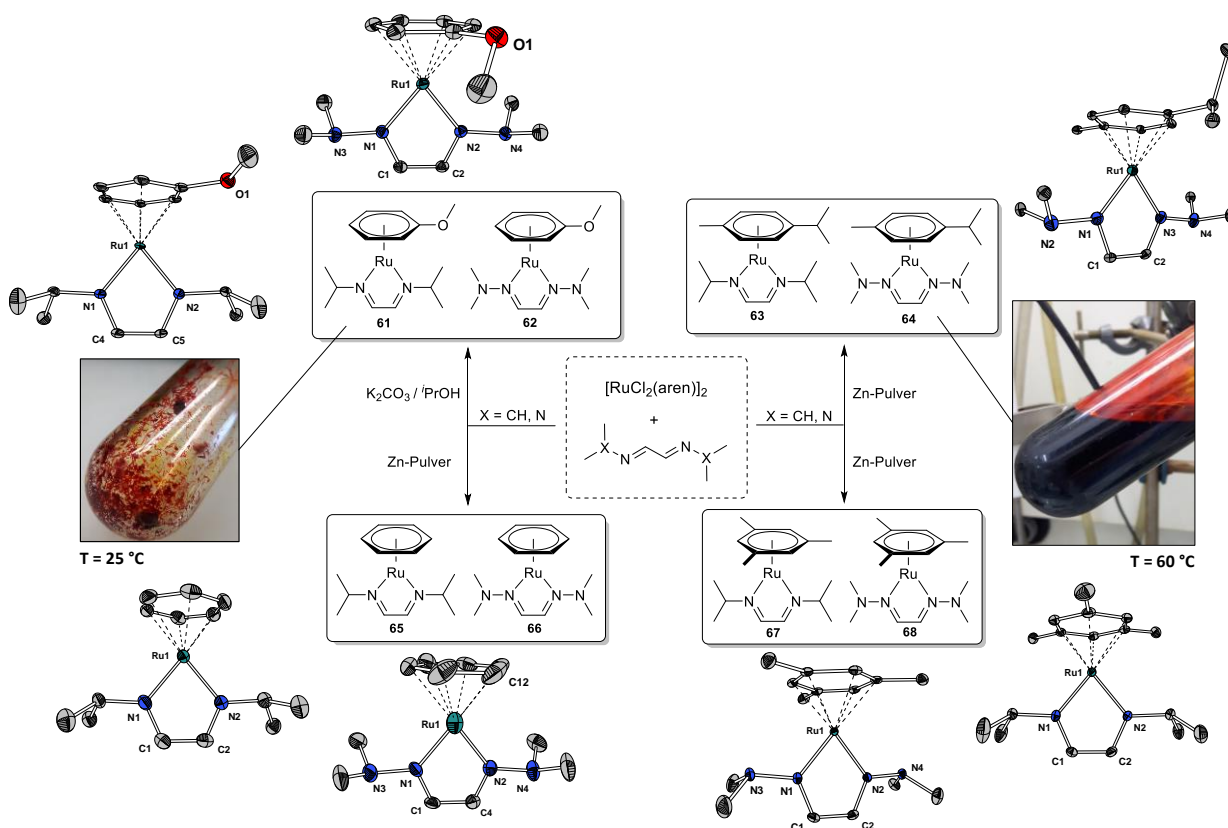
Abbildung 3.1: Erstmalig synthetisierte und thermoanalytisch charakterisierte Ruthenium(II)-Komplexe mit N-Amino-Amidinat- bzw. -Guanidinat-Liganden.

Schema 3.3 offenbart eine weitere Klasse neuer, flüchtiger Ruthenium-Komplexe des Typs $[\text{RuX}(\text{aren})(\text{L})]$ mit N-Organo-Amidinat- und -Guanidinat-Liganden (L). Diese wurden auf ihre thermischen Eigenschaften hin untersucht. Die Darstellung der jeweiligen $[\text{Ru}]\text{Cl}$ -Vorstufe **51–53** erfolgte über die Reaktion eines entsprechend N,N'-substituierten Carbodiimids mit MeLi oder LiNMe₂ und anschließende Umsetzung mit den jeweiligen Ruthenium-Präkursoren. Die sublimierbaren Komplexe **51–53** zeigten in den TGA/SDTA-Messungen einen quasi einstufigen Abbau. Eine Substitution des Chlorido-Liganden mit einer Methyl-Einheit verlief über die Umsetzung von **51** mit MeLi zu $[\text{RuMe}(\text{benzol})(\text{bidmg})]$ (**54**), $[\text{RuMe}(p\text{-cymol})(\text{bidmg})]$ (**55**) und $[\text{RuMe}(p\text{-cymol})(\text{bima})]$ (**56**). Idealerweise sind **55** und **56** bei Raumtemperatur flüssig. Komplex **54** ist hingegen ein Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 85.1 °C. Untersuchungen der Verbindungen **54–56** mittels TGA/SDTA-Messungen zeigten einen einstufigen Abbau in einem Temperaturbereich von 160–225 °C. Bei $[\text{RuMe}(p\text{-cymol})(\text{bima})]$ (**56**) wurden TGA-Messungen unter isothermen Bedingungen bei Normaldruck durchgeführt. Etwa 20 °C unter dem 3%-Abbau ($T = 127$ °C) wurde eine zersetzungsfreie Verdampfung von etwa 11% Gesamtmasseverlust innerhalb einer Stunde beobachtet. Ausgehend von den $[\text{Ru}]\text{Cl}$ -Vorstufen **52** und **53** wurde die Substitution des Chlorido- durch einen Hydrido-Liganden über die Umsetzungen mit LiAlH₄ realisiert. $[\text{RuH}(p\text{-cymol})(\text{bidmg})]$ (**57**) und $[\text{RuH}(p\text{-cymol})(\text{bima})]$ (**58**) wurden als Flüssigkeiten bei Raumtemperatur erhalten. Sie zeigten in den TGA/SDTA-Messungen einen einstufigen Abbau bei unter 200 °C. Die $[\text{Ru}]\text{Me}$ - und $[\text{Ru}]\text{H}$ -Spezies weisen somit eine gute Verdampfbarkeit und eine definierte Zersetzung bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen und somit ein hohes Potential für eine Anwendbarkeit als Präkursoren in ALD- und/oder CVD-Prozessen auf.



Schema 3.3: Darstellung flüchtiger Ruthenium-Komplexe des Typs $[RuX(aren)(L)]$ mit $X = \text{monoanionischer Ligand}$, $aren = \text{Benzol, } \textit{para}\text{-Cymol}$, $L = \text{N-Organo-Amidinat- bzw. -Guanidinat-Ligand (bima, bidmg)}$.

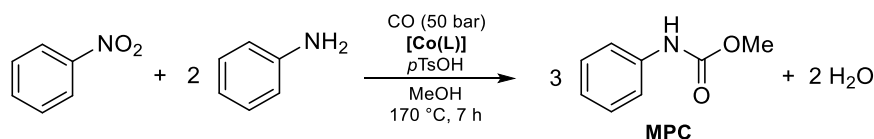
Im dritten Ruthenium-Teilprojekt wurden flüchtige Ruthenium(0)-Verbindungen des Typs $[Ru(aren)(^R\text{DAD})]$ untersucht (Schema 3.4). Die acht Zielverbindungen $[Ru(\text{anisol})(^{iPr}\text{DAD})]$ (**61**), $[Ru(\text{anisol})(^{NMe_2}\text{DAD})]$ (**62**), $[Ru(p\text{-cymol})(^{iPr}\text{DAD})]$ (**63**), $[Ru(p\text{-cymol})(^{NMe_2}\text{DAD})]$ (**64**), $[Ru(\text{benzol})(^{iPr}\text{DAD})]$ (**65**), $[Ru(\text{benzol})(^{iPr}\text{DAD})]$ (**66**), $[Ru(\text{mesitylen})(^{iPr}\text{DAD})]$ (**67**) und $[Ru(\text{mesitylen})(^{iPr}\text{DAD})]$ (**68**) konnten erhalten und thermoanalytisch untersucht werden. Die Darstellung von **61** und **62** gelang ausgehend von dem jeweiligen Diazadien-Liganden und dem Präkursor $[RuCl_2(\text{anisol})]_2$ in einem Gemisch aus K_2CO_3 in *iso*-Propanol als Reduktionsmittel. Die Darstellung der Komplexe **63–68** konnte hingegen über die Zugabe von Zink-Pulver realisiert werden (Schema 3.4). Die bei Raumtemperatur festen Ruthenium-Komplexe **61–68** wurden mittels Sublimation oder Kondensation im Feinvakuum bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ aufgereinigt. Die Komplexe **61–68** wiesen in der TGA einen einstufigen Abbau mit hohen Gesamtmasseverlust auf, der auf eine zur Zersetzung simultan verlaufende Verdampfung zurückzuführen ist. $[Ru(p\text{-cymol})(^{NMe_2}\text{DAD})]$ (**64**) zeigte innerhalb einer Stunde unter isothermen Messbedingungen ($T = 175\text{ }^\circ\text{C}$) bei Normaldruck eine Verdampfung mit einem Gesamtmasseverlust von fast 41%, was in Kombination mit dem niedrigen Schmelzpunkt das hohe Potential dieser Verbindung für eine CVD-Anwendung nahelegt.



Schema 3.4: Darstellung der Ruthenium(0)-Komplexe des Typs $[\text{Ru}(\text{aren})(\text{R}^{\text{DAD}})]$ mit aren = Anisol, *para*-Cymol, Benzol, Mesitylen und $\text{R} = i\text{Pr}, \text{NMe}_2$.

Im letzten Teil des ersten Kapitels wurden ausgewählte Übergangsmetall-, Seltenerdmetall- und Hauptgruppenmetall-Komplexe auf Basis von *N*-Amino-Guanidinat-Liganden untersucht. Die homoleptischen Verbindungen $[\text{Mn}(\text{bdmg})_2]$ (**69**), $[\text{Fe}(\text{bdmg})_2]$ (**70**), $[\text{Ni}(\text{bdmg})_2]$ (**71**), $[\text{Ni}(\text{datg})_2]$ (**72**), $[\text{Pd}(\text{bdmg})_2]$ (**73**), $[\text{Zn}(\text{bdmg})_2]$ (**76**), $[\text{Zn}(\text{datg})_2]$ (**77**), $[\text{Y}(\text{bdmg})_3]$ (**78**), $[\text{Ce}(\text{bdmg})_3]$ (**81**) sowie der hexamere Kupfer(I)-Komplex $[\text{Cu}(\text{bdmg})_6]$ (**75**) wurden erstmalig synthetisiert. Für Vergleichszwecke wurden der Yttrium-Amidinat-Komplex $[\text{Y}(\text{dmdpa})_3]$ (**79**) und der *N*-Organo-Guanidinat-Komplex $[\text{Ce}(\text{bidmg})_3]$ (**82**) dargestellt. Ferner wurde $[\text{InMe}_2(\text{dmdpa})]$ (**83**) und dessen InMe_3 -Addukt $[\text{InMe}_3\{\text{InMe}_2(\text{dmdpa})\}]$ (**84**) dargestellt. Mit Ausnahme von $[\text{Fe}(\text{bdmg})_2]$ (**70**) und $[\text{Pd}(\text{bdmg})_2]$ (**73**) weisen alle Verbindungen einen einstufigen Abbau auf. Auch konnte für alle Komplexe mit Ausnahme von $[\text{Cu}(\text{bdmg})_6]$ (**75**) ein Schmelzpunkt detektiert werden. Für die Verbindungen **70**, **71**, **72** und **75** wurde in Untersuchungen der Zersetzungsrückstände jeweils eine mikrokristalline Phase der jeweiligen elementaren Metalle beobachtet. Für $[\text{Y}(\text{bdmg})_3]$ (**79**), $[\text{Ce}(\text{bdmg})_3]$ (**81**) und $[\text{Ce}(\text{bidmg})_3]$ (**82**) zeigten sich mikrokristalline Phasen von Y_2O_3 und CeO_2 nachdem die Proben aus der Inertgasatmosphäre entfernt wurden. Ferner führte bei den Komplexen **78** und **80–82** die Einführung von N-N-Einfachbindungen im Ligandrückgrat nachweislich zum früheren Zerfall hydrazinbasierter Verbindungen. Dieser Befund kann wiederum als *Proof of Concept* des Moleküldesigns angesehen werden.

Das **zweite Kapitel** dieser Dissertation befasst sich mit der Cobalt-katalysierten Redoxcarboxylierung von Nitrobenzol und Anilin in Gegenwart von Methanol (Schema 3.5). Ausgehend von der Salen-Grundstruktur wurden durch Variation der Diamin- und/oder der Aldehyd-Vorstufen verschiedene Chelat-Liganden und ihre Cobalt-Komplexe erhalten. Diese wurden in ihrer Aktivität als Katalysatoren für eine zukünftig potentiell Phosgen-freie Synthese von Polyurethanen untersucht.



Schema 3.5: Redoxcarboxylierung von Nitrobenzol und Anilin in Gegenwart von Methanol zum Carbamat MPC. Als Katalysatoren wurden Co(II)-Komplexe mit L = N₂O₂-Chelatligand untersucht.

Es wurden Derivate des Typs [Co(*p*-X-salen)] mit X = F (**88**), Cl (**89**), Br (**90**) erhalten und charakterisiert (Abbildung 3.2, roter Kasten). Des Weiteren wurde das aromatische 6- π -Elektronensystem der Salicylaldehyd-Einheit durch ein aromatisches 10- π -Elektronensystem einer 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyd-Einheit substituiert und mit verschiedenen Arylen-Diaminen kombiniert (Abbildung 3.2, grüner Kasten). Dabei wurde das Diamin Diaminotiadiazol (**97**) erfolgreich zum Liganden H₂Salathiadiazol (**96**) umgesetzt und der entsprechende Cobalt(II)-Komplex (**94**) erhalten. Ebenso konnte der Komplex [Co(salnaphen)] (**93**) dargestellt werden, bei welchem der Einfluss des erweiterten aromatischen Systems der Brückeneinheit untersucht werden konnte. Die Komplexe [Co(salnaphen)] (**93**) und [Co(salathiadiazol)] (**94**) wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmalig beschrieben und charakterisiert (Abbildung 3.2, blauer Kasten). Tabelle 3.1 fasst die katalytischen Kenngrößen der untersuchten Komplexe in der Redoxcarboxylierung von Nitrobenzol und Anilin in Gegenwart von Methanol zusammen.

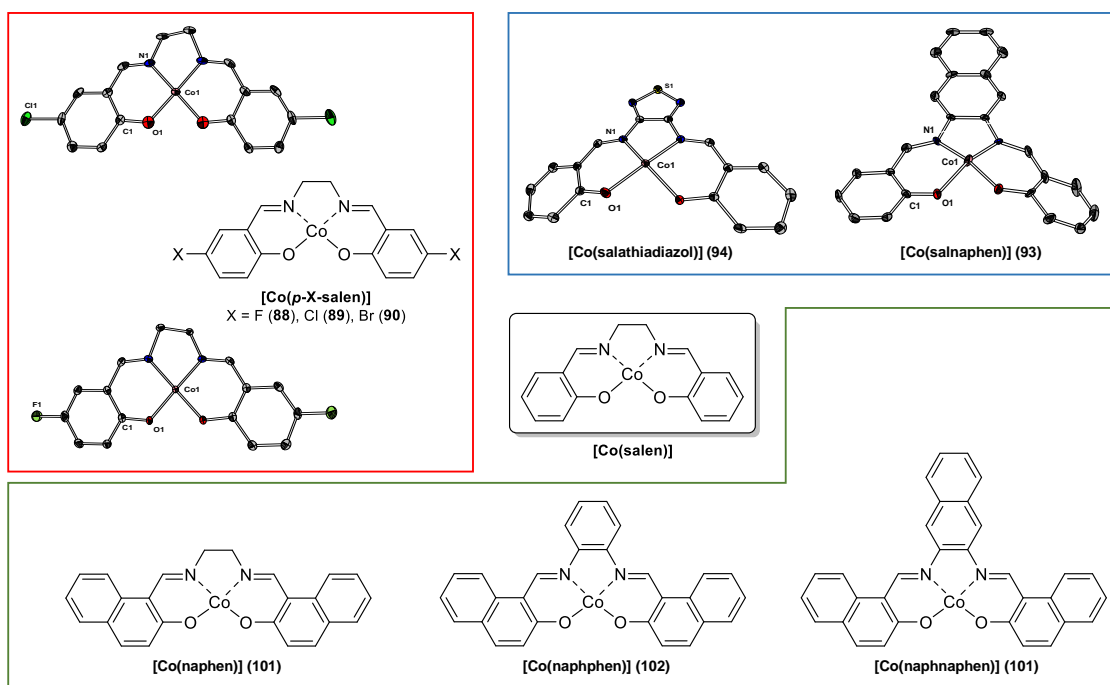


Abbildung 3.2: In der vorliegenden Arbeit erhaltene Co(II)-Komplexe mit Salen-Grundstruktur.

Für die in *para*-Position halogensubstituierten Komplexe **88–90** ist der Trend erkennbar, dass in der Reihe $F \rightarrow Cl \rightarrow Br$ eine Abnahme der Selektivität und Ausbeute an MPC vorliegt. In der Reihe der sterisch anspruchsvoller werdenden Verbindungen **101–103** zeigte sich eine deutliche Abnahme von Umsatz und Selektivität, was vor allem eine Folge der schlechter werdenden Löslichkeit ist. Der vielversprechendste Komplex im Hinblick auf den Umsatz ist [Co(salnaphen)] (**93**), welcher [Co(salphen)] (**92**) nur geringfügig nachsteht. Die *para*-substituierten Komplexe **88–90** und Komplex **93** zeigen die besten Ergebnisse in Bezug auf die erreichte Selektivität. Auch die Ausbeute ist für **93** in dieser Reihe am höchsten. Folglich kann [Co(salnaphen)] (**93**) in seinem Potential als Katalysator überzeugen. So wurde in der Reihe [Co(salen)] (**91**) \rightarrow [Co(salphen)] (**92**) \rightarrow [Co(salnaphen)] (**93**) eine Zunahme der Selektivität von MPC beobachtet. Bei einer verringerten Katalysatorkonzentration zeigte sich jedoch, dass ein großer Einbruch für [Co(salnaphen)] (**93**) in den katalytischen Kenngrößen zu verzeichnen ist. An dieser Stelle überwiegt ebenfalls das Potential der klassischen Katalysatoren, allen voran die des [Co(salphen)] (**92**).

Tabelle 3.1: Katalytische Kenngrößen für die Redoxcarboxylierung von Nitrobenzol und Anilin in Gegenwart von Methanol für die Katalysatoren aus Abbildung 3.2.

	n_{KAT} / mol%	Umsatz / %	Selektivität an MPC/ %	Ausbeute an MPC/ %	TON	TOF / h ⁻¹
[Co(salen)] (91) ^[281]	2.0	42	64	27	-	-
	0.5	95	73	69	178	49
[Co(salphen)] (92) ^[281]	2.0	100	91	91	-	-
	0.5	54	96	52	343	25
[Co(<i>p</i> -F-salen)] (88)	2.0	66	91	60	60	12
	0.5 ^[281]	22	68	15	-	-
[Co(<i>p</i> -Cl-salen)] (89)	2.0	62	87	54	81	12
	0.5 ^[281]	33	79	26	-	-
[Co(<i>p</i> -Br-salen)] (90)	2.0	64	84	54	80	11
	0.5 ^[281]	23	74	17	-	-
[Co(naphen)] (101)	2.0	49	35	35	51	7
	0.5	11	12	12	72	10
[Co(naphphen)] (102)	2.0	28	14	51	21	3
	0.5	21	14	70	84	12
[Co(naphnaphen)] (103)	0.5	14	4	24	6	1
	2.0	15	4	28	25	4
[Co(salnaphen)] (93)	2.0	97	95	98	142	20
	0.5	12	6	50	34	5
[Co(salathiadiazol)] (94)	2.0	20	7	37	11	2
	0.5	12	2	15	11	2

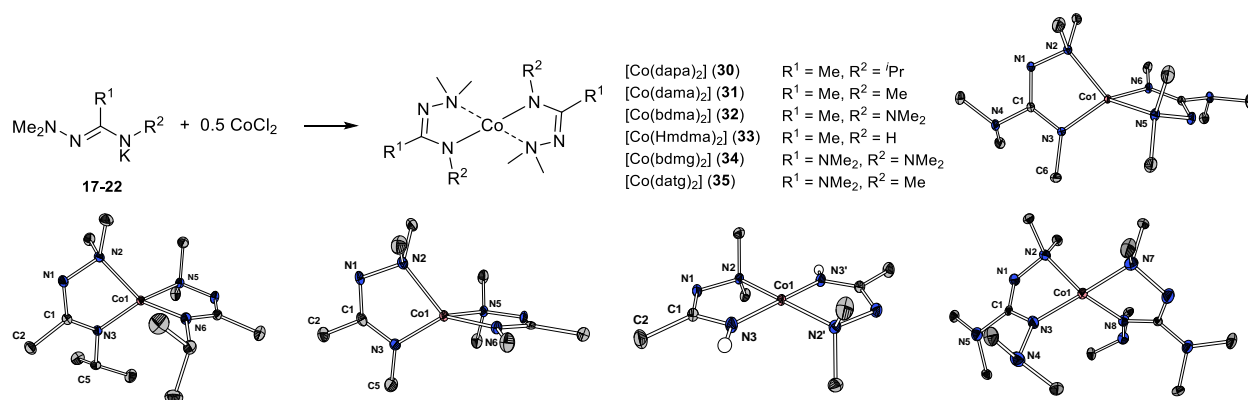
T = 170 °C, p(CO) = 50 bar, t = 7 h, $n_{Anilin}/n_{Nitrobenzol} = 2:1$, n_{KAT} bezogen auf Nitrobenzol, Cokatalysator: *p*TsOH, $n_{CoKAT} = n_{KAT}$. Der Umsatz ist bezogen auf Nitrobenzol. TON und TOF beziehen sich auf den Umsatz. Katalysatoren mit vielversprechenden Kenngrößen sind hervorgehoben.

Funktionsmoleküle von Cobalt und Ruthenium bilden somit den Forschungsschwerpunkt dieser Dissertation. Dabei wurden Rutheniumverbindungen im Hinblick auf eine Anwendung in der MOCVD optimiert. Bei Cobaltverbindungen stand beides im Zentrum des Interesses, das Design für MOCVD-Anwendungen und die Anwendung als Redoxkatalysator in der Redoxcarboxylierung von Nitrobenzol.

4. General Summary

The **first Chapter** of this thesis deals with the synthesis, characterization and the investigation of the thermal behavior of volatile transition metal complexes incorporating the structural motive of *N*-donor ligands based on amidinate, guanidinate- and the 1,4-diazadien. The research activity focuses on cobalt and ruthenium complexes, which should be evaluated as alternative precursors for chemical vapour deposition (CVD) or atomic layer deposition (ALD) of these metals.

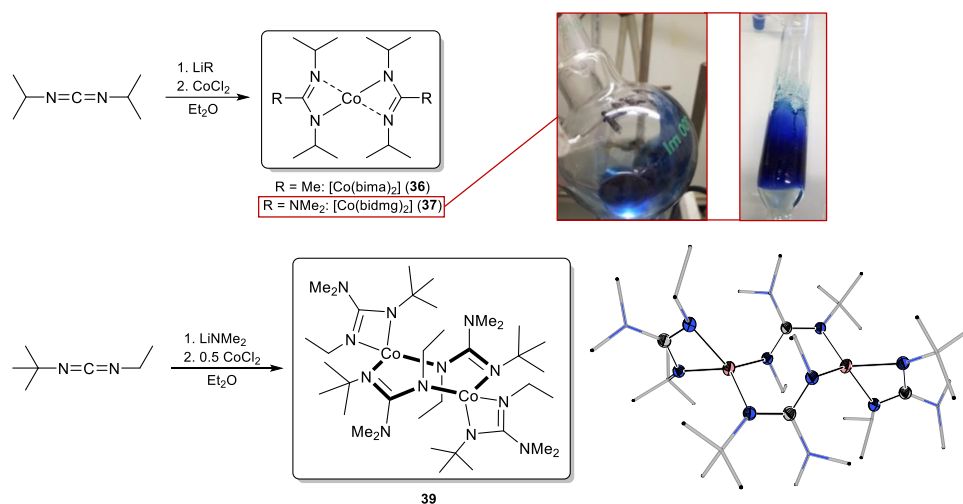
At first the cobalt complexes including *N*-amino amidinate and guanidinate ligands [Co(dapa)₂] (**30**), [Co(dama)₂] (**31**), [Co(bdma)₂] (**32**), [Co(Hmdma)₂] (**33**), [Co(bdmg)₂] (**34**) and [Co(datg)₂] (**35**) were synthesized, characterized and could be sublimed at 10⁻² mbar below 100 °C without decomposition (Scheme 4.1). Thermogravimetric analyses at standard pressure show a one-step decomposition at 187–225 °C and a great weight loss. Therefore, a simultaneous vapourization and decomposition process can be assumed. Complexes incorporating one or two hydrazine units decompose at lower temperatures, which is caused by the less stable N-N bond(s). With the exception of [Co(Hmdma)₂] (**33**) all compounds have a defined melting point, which is below 100 °C for **30**, **31**, **34** and **35**. For [Co(bdma)₂] (**32**) the melting point is above 100 °C, which is due to the higher lattice energy. In general, the melting points increase with an increase of the molecular weight. As proven by XRPD, the residuals (except that of **33**) contained a microcrystalline phase of elemental cobalt.



Scheme 4.1: Synthesized, characterized and thermally investigated cobalt complexes with *N*-amino amidinate and guanidinate ligands (**30–35**).

Furthermore, the classical *N*-organo [Co(bima)₂] (**36**) amidinate complex, which is already literature known and thus served as a reference, the [Co(bidmg)] (**37**) guanidinate complex as well as the dinuclear [Co₂(tedmg)₄] (**39**) complex were synthesized (Scheme 4.2). Due to the asymmetric substitution, compound **39** was formed as the most stable thermodynamic modification and therefore shows no volatility in contrast to **36** and **37**. Considering the comparable molecular weights, classical *N*-organo amidinate compounds have lower melting and decomposition points compared to the hydrazine based systems. In case of the *N*-organo and *N*-amino

guanidinate compounds an opposite trend was observed. The latter can be regarded as proof of concept, showing that hydrazine based systems undergo decomposition at lower temperatures due to their less stable N-N-bonds.



Scheme 4.1: Synthesised cobalt complexes **36**, **37** and **39** with classical *N*-organo amidinate and guanidinate ligands. Photo top right: complex **37** in the liquid phase at 60 °C (left) and condensate of **37** (right).

A further research topic includes the synthesis and thermal characterization of carbonyl, arene and cyclopentadienyl ruthenium(II) complexes in combination with *N*-amino amidinate or guanidinate ligands. The carbonyl complex $[\text{Ru}(\text{bdmg})_2(\text{CO})_2]$ (**44**) and the carbamoyl complex $[\text{Ru}(\text{bdmf})(\text{bdmf-CO})(\text{CO})_2]$ (**45**) can be sublimed at 10^{-6} mbar at 120 °C without decomposition. Using TGA/SDTA experiments a two-step decomposition below 200 °C was determined and XRPD experiments of the decomposition residue showed a microcrystalline phase of elemental ruthenium. At standard pressure compound **44** and **45** can be vapourized without decomposition and TGA experiments of **45** at constant temperatures showed a weight loss of 5% at 120 °C and nearly 22% at 150 °C during the time period of one hour. For the ruthenium arene complex $[\text{RuCl}(p\text{-cymol})(\text{bdma})]$ (**46**) a two-step decomposition in a temperature range of several hundred degrees can be observed. Furthermore, the dinuclear $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{bdmg})_2]$ (**48**) complex, which shows no volatility, and the mononuclear $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{bdmg})(\text{CO})]$ (**49**) complex were synthesized (Figure 4.1). Compound **49** has a low melting point and a wide temperature range for decomposition-free vaporization, thus showing high potential as an alternative precursor for the usage in deposition processes.

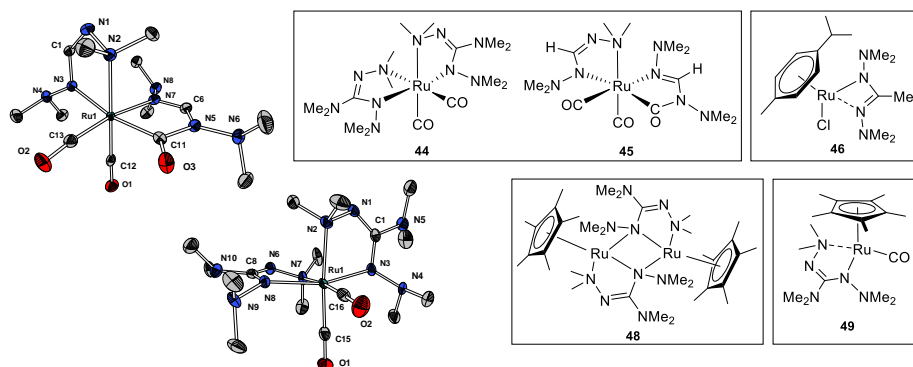
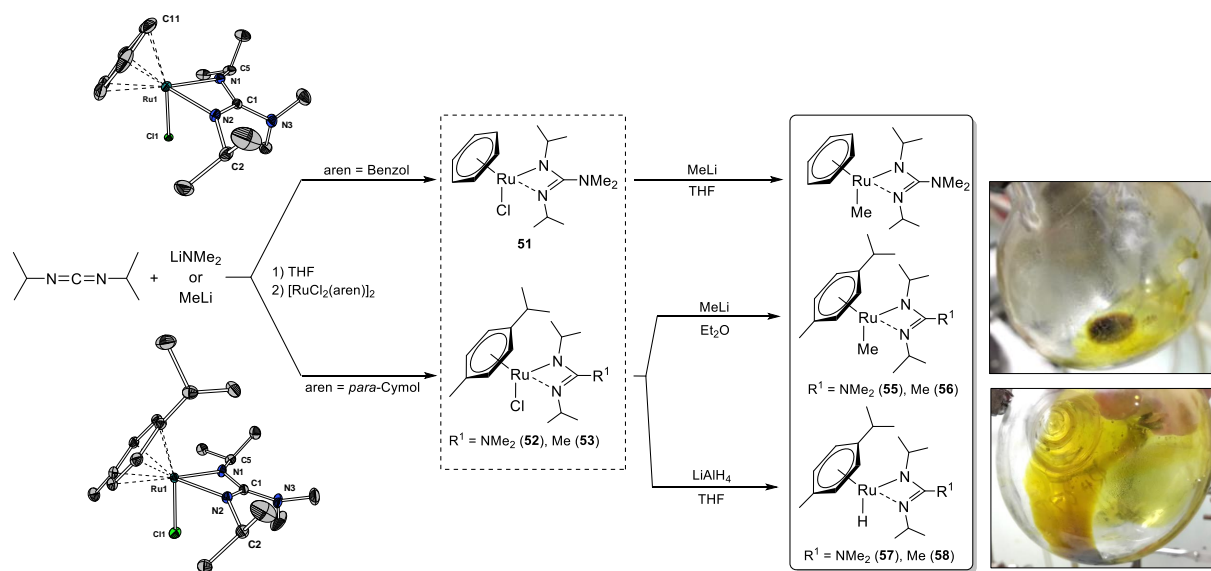


Figure 4.1: Ruthenium(II) complexes with *N*-amino amidinate and guanidinate ligands.

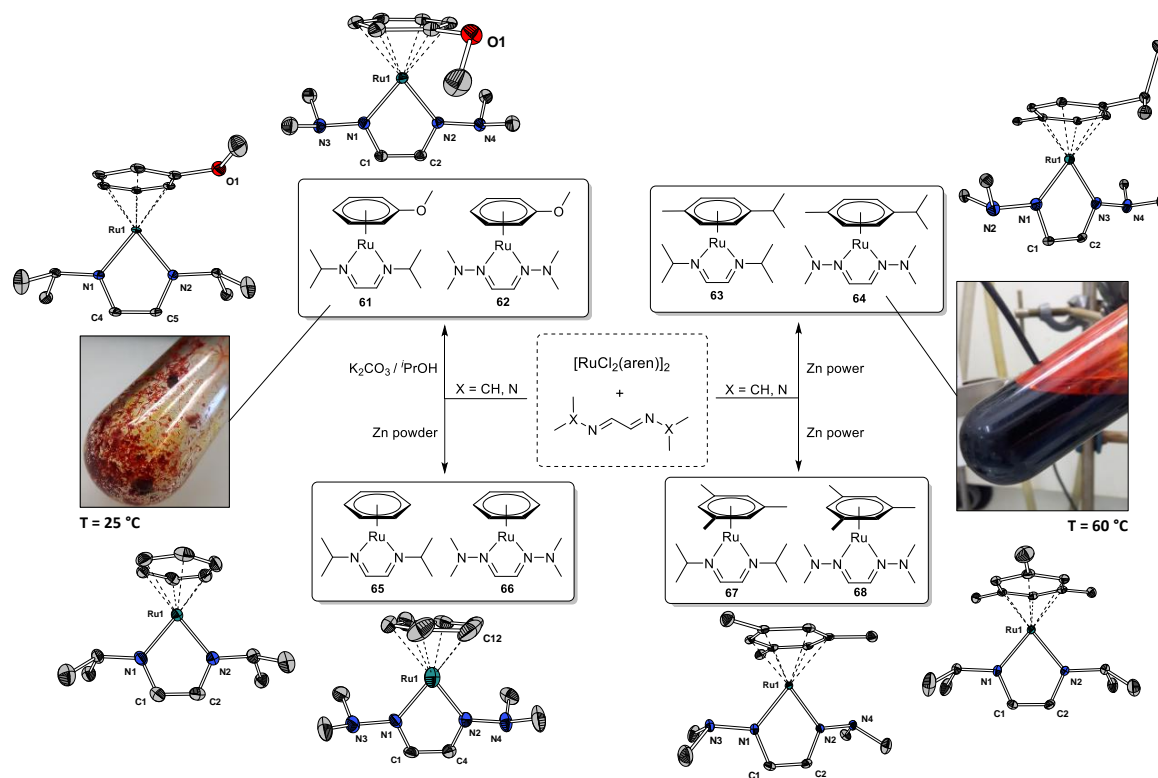
A further class of novel and volatile ruthenium complexes of the general type $[\text{RuX}(\text{arene})(\text{L})]$ containing *N*-organo amidinate and guanidinate ligands (L) can be found in Scheme 4.3. These compounds were investigated chemically and thermally. The synthetic approach to the $[\text{Ru}]\text{Cl}$ complexes **51–53** was realized by the reaction of a *N,N'*-disubstituted carbodiimide with MeLi or LiNMe_2 followed by an *in situ* addition of the corresponding ruthenium precursor. Complexes **51–53** can be sublimed 10^{-2} mbar and show practically an one-step decomposition in thermogravimetric experiments. The substitution of the chlorido ligand by a methyl unit was realized using MeLi and led to $[\text{RuMe}(\text{benzene})(\text{bidmg})]$ (**54**), $[\text{RuMe}(p\text{-cymene})(\text{bidmg})]$ (**55**) and $[\text{RuMe}(p\text{-cymene})(\text{bima})]$ (**56**), whereof **55** and **56** were obtained as liquids. TGA/SDTA experiments of **54–56** showed a one-step decomposition between 160–225 °C. Further TGA experiments of **56** at standard pressure and under isothermal conditions reveal the possibility of a decomposition-free volatilisation with a weight loss of 11% at 127 °C during the period of one hour. Substitution of the chlorido ligand with an hydrido ligand using LiAlH_4 was possible for the $[\text{Ru}]\text{Cl}$ compounds **52** and **53**. $[\text{RuH}(p\text{-cymene})(\text{bidmg})]$ (**57**) and $[\text{RuH}(p\text{-cymene})(\text{bima})]$ (**58**) are liquids at standard conditions and undergo a one-step decomposition below 200 °C. Both, the $[\text{Ru}]\text{Me}$ and the $[\text{Ru}]\text{H}$ species are compounds of highly potential for application in MOCVD processes due to their promising vaporization behavior and their defined decomposition at relatively low temperatures.



Scheme 4.3: Synthesis of volatile ruthenium complexes of $[\text{RuX}(\text{arene})(\text{L})]$ with X = monoanionic ligand, arene = benzene, *para*-cymene and L = *N*-organo amidinate (bima) or guanidinate ligand (bidmg).

The third investigated class of ruthenium(0) compounds deals with $[\text{Ru}(\text{arene})(^{\text{R}}\text{DAD})]$ type complexes (Scheme 4.4). $[\text{Ru}(\text{anisole})(^{\text{iPr}}\text{DAD})]$ (**61**), $[\text{Ru}(\text{anisole})(^{\text{NMe}_2}\text{DAD})]$ (**62**), $[\text{Ru}(p\text{-cymene})(^{\text{iPr}}\text{DAD})]$ (**63**), $[\text{Ru}(p\text{-cymene})(^{\text{NMe}_2}\text{DAD})]$ (**64**), $[\text{Ru}(\text{benzene})(^{\text{iPr}}\text{DAD})]$ (**65**), $[\text{Ru}(\text{benzene})(^{\text{iPr}}\text{DAD})]$ (**66**), $[\text{Ru}(\text{mesitylene})(^{\text{iPr}}\text{DAD})]$ (**67**) and $[\text{Ru}(\text{mesitylene})(^{\text{iPr}}\text{DAD})]$ (**68**) were synthesized and thermally characterized. Compounds **61** and **62** were obtained by the reaction of the corresponding diazadiene ligand, $[\text{RuCl}_2(\text{anisole})]_2$ and $\text{K}_2\text{CO}_3/\textit{iso}$ -propanol system as reducing agent. The complexes **63–68** were obtained after the reduction with zinc in THF. At standard conditions all complexes are solids, which can be sublimed or condensed in fine vacuum at about 120 °C. Thermogravimetric experiments of **61–68** reveal a one-step weight loss including

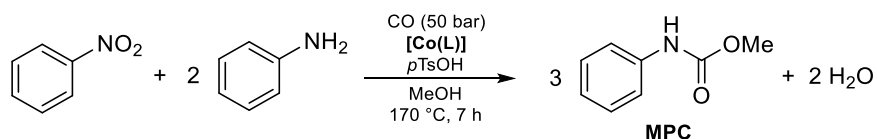
vaporization and decomposition processes. Further TGA experiments at standard pressure and under isothermal conditions show that $[\text{Ru}(p\text{-cymene})(\text{NMe}_2\text{DAD})]$ (**64**) undergoes a vaporization with nearly 41% weight loss at 175 °C during the period of one hour, pointing out the high potential of this precursors for the use in MOCVD process.



Scheme 4.4: Synthesis of ruthenium(0) complexes of $[\text{Ru}(\text{arene})(\text{RDAD})]$ with arene = anisole, *para*-cymene, benzene, mesitylene and R = *t*Pr, NMe₂.

In the last part of chapter 1 selected transition, rare earth and main group metal complexes based on *N*-amino guanidinate ligands were investigated. Therefore, the homoleptic compounds $[\text{Mn}(\text{bdmg})_2]$ (**69**), $[\text{Fe}(\text{bdmg})_2]$ (**70**), $[\text{Ni}(\text{bdmg})_2]$ (**71**), $[\text{Ni}(\text{datg})_2]$ (**72**), $[\text{Pd}(\text{bdmg})_2]$ (**73**), $[\text{Zn}(\text{bdmg})_2]$ (**76**), $[\text{Zn}(\text{datg})_2]$ (**77**), $[\text{Y}(\text{bdmg})_3]$ (**78**), $[\text{Ce}(\text{bdmg})_3]$ (**81**) as well as the hexameric copper(I) complex $[\text{Cu}(\text{bdmg})_6]$ (**75**) were synthesized for the first time and thermally investigated. In the case of yttrium and cer the *N*-amino amidinate $[\text{Y}(\text{dmdpa})_3]$ (**79**) complex and the *N*-organo guanidinate $[\text{Ce}(\text{bidmg})_3]$ (**82**) complex were synthesized for comparison. Furthermore, $[\text{InMe}_2(\text{dmdpa})]$ (**83**) and its InMe_3 adduct $[\text{InMe}_3\{\text{InMe}_2(\text{dmdpa})\}]$ (**84**) were obtained. Except for $[\text{Fe}(\text{bdmg})_2]$ (**70**) and $[\text{Pd}(\text{bdmg})_2]$ (**73**) all compounds show a one-step decomposition in the corresponding TGA experiment. Apart from the hexameric $[\text{Cu}(\text{bdmg})_6]$ (**75**) complex a melting point could be determined for all other complexes. A microcrystalline phase of the corresponding metal has been observed in the residue after decomposition of **70–72** and **75** in the XRPD experiments. The corresponding oxides were observed for $[\text{Y}(\text{bdmg})_3]$ (**79**), $[\text{Ce}(\text{bdmg})_3]$ (**81**) and $[\text{Ce}(\text{bidmg})_3]$ (**82**) after exposing the residues to air. In general hydrazine based complexes **78**, **80**, **81** and **82** incorporating instable N-N bonds undergo a decomposition at lower temperatures related to their analogue *N*-organo substituted compound, which shows the advantages of this molecular design.

The **second chapter** of this dissertation deals with the cobalt catalyzed redoxcarbonylation of nitrobenzene and aniline in the presence of methanol (Scheme 4.5). Regarding the structural motive of the salen ligand, variations of the diamino and/or the aldehyde precursor led to several N_2O_2 chelate ligands and their cobalt complexes, whose catalytic activities were investigated with respect to the development of a phosgene-free synthesis of polyurethanes.



Scheme 4.5: Redoxcarbonylation of nitrobenzene and aniline in the presence of methanol to the carbamate MPC. As catalysts Co(II) complexes with $L = N_2O_2$ chelate ligand are investigated.

Derivatives of $[\text{Co}(p\text{-X-salen})]$ complexes with $X = \text{F}$ (**88**), Cl (**89**) and Br (**90**) were synthesized and characterized (Figure 4.2, red box). Furthermore, the aromatic 6- π -electron system of the salicylaldehyde unit was substituted with an aromatic 10- π -electron system of a 2-hydroxy-1-naphthaldehyde unit and combined with different arylene diamines. (Figure 4.2, green box). The diamine diaminothiadiazole (**97**) and its cobalt complex $[\text{Co}(\text{salathiadiazole})]$ (**94**) were received similar to complex $[\text{Co}(\text{salnaphen})]$ (**93**). In this work the complexes **93** and **94** were described and characterized (Figure 4.2, blue box). Catalytic characteristics of the complexes investigated as catalysts in the redoxcarbonylation (Scheme 4.5) are given in Table 4.1.

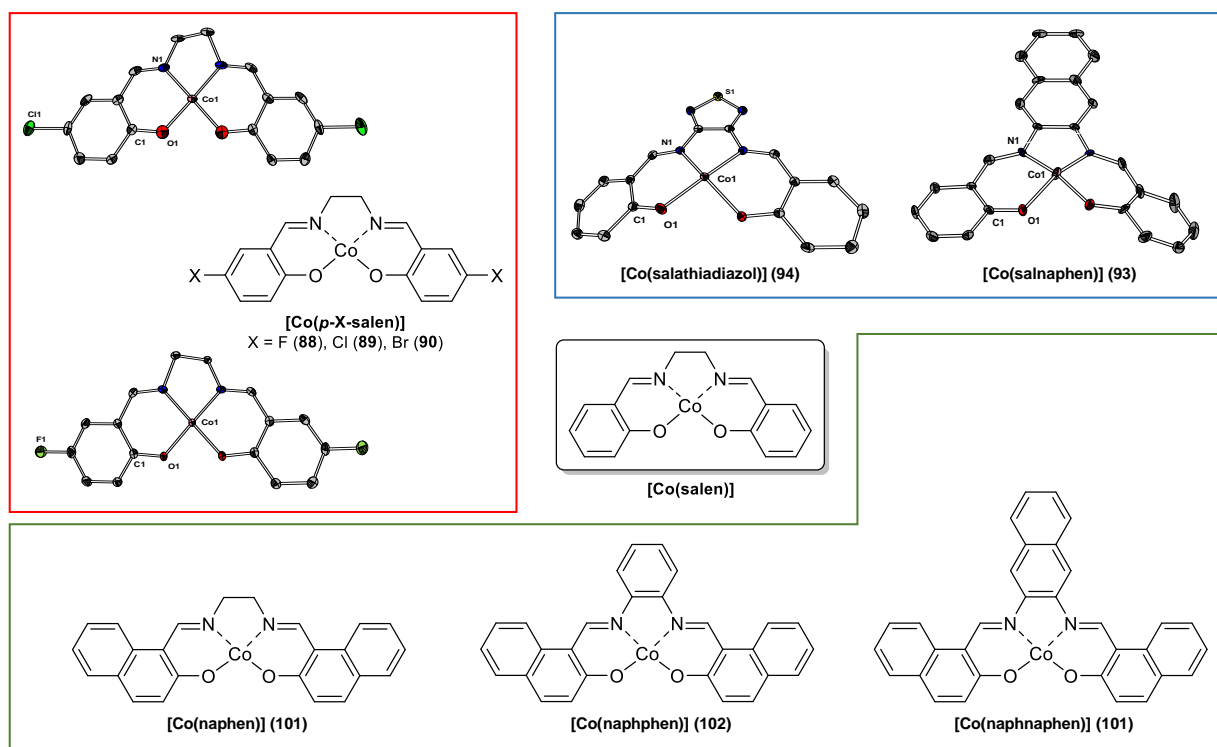


Figure 4.2: Co(II) complexes with the salen-like structure investigated in this work.

Regarding the *para* substituted complexes **88–90** it can be stated, that within the order $F \rightarrow Cl \rightarrow Br$ the selectivity and the yield of MPC decreases. While increasing the steric demand (**101–103**) the solubility is decreasing, leading to a lower conversion. [Co(salnaphen)] (**93**) is the most promising candidate regarding the conversion, while the *para* substituted complexes **88–90** as well as complex **93** show the best results regarding the selectivity. Complex **93** shows high yields of MPC, thus making it a promising catalyst.

Tabelle 4.1: Catalytic characteristics found in redoxcarbonylation of nitrobenzene and aniline in the presence of methanol for the catalysts shown in Figure 4.2.

	n_{KAT} / mol%	conversion / %	selectivity of MPC/ %	yield of MPC / %	TON	TOF / h ⁻¹
[Co(salen)] (91) ^[281]	2.0	42	64	27	-	-
	0.5	95	73	69	178	49
[Co(salphen)] (92) ^[281]	2.0	100	91	91	-	-
	0.5	54	96	52	343	25
[Co(<i>p</i> -F-salen)] (88)	2.0	66	91	60	60	12
	0.5 ^[281]	22	68	15	-	-
[Co(<i>p</i> -Cl-salen)] (89)	2.0	62	87	54	81	12
	0.5 ^[281]	33	79	26	-	-
[Co(<i>p</i> -Br-salen)] (90)	2.0	64	84	54	80	11
	0.5 ^[281]	23	74	17	-	-
[Co(naphen)] (101)	2.0	49	35	35	51	7
	0.5	11	12	12	72	10
[Co(naphphen)] (102)	2.0	28	14	51	21	3
	0.5	21	14	70	84	12
[Co(naphnaphen)] (103)	0.5	14	4	24	6	1
	2.0	15	4	28	25	4
[Co(salnaphen)] (93)	2.0	97	95	98	142	20
	0.5	12	6	50	34	5
[Co(salathiadiazol)] (94)	2.0	20	7	37	11	2
	0.5	12	2	15	11	2

T = 170 °C, p(CO) = 50 bar, t = 7 h, n_{KAT} related to nitrobenzene, $n_{Anilin}/n_{Nitrobenzol} = 2:1$, cocatalyst: *p*TsOH, $n_{CoKAT} = n_{KAT}$. TON and TOF relate to the conversion. Most promising catalysts in redoxcarbonylation are highlighted.

The main aim of this work was based on cobalt and ruthenium containing functional molecules. Therefore, ruthenium complexes were investigated according to their potential as precursors for use in MOCVD processes. Regarding the cobalt complexes, both the molecular design for use in MOCVD as well as the use of cobalt complexes as catalysts in the redoxcarbonylation of nitrobenzene were the purposes of this work.

5. Experimenteller Teil

5.1 ALLGEMEINE ARBEITSTECHNIKEN

Alle Arbeiten mit feuchtigkeits- und/oder sauerstoffempfindlichen Verbindungen wurden unter Stickstoff- oder Argon-Atmosphäre mittels gängiger SCHLENK-Techniken oder mithilfe von Intergas-Gloveboxen (Fa. M. BRAUN) durchgeführt. Verwendete Glasgeräte wurden in einem Trockenschrank bei 120 °C getrocknet, die Apparaturen heiß zusammengesetzt und im Feinvakuum ausgeheizt. Nach Erkalten der Apparaturen wurden diese mit Inertgas geflutet. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standard-Prozeduren^[315] getrocknet und in Säulen mit geeigneten Trocknungsmitteln (Aluminiumoxid, Molekularsieb 4 Å, Kupferkatalysator) aufbewahrt. Verwendete NMR-Lösungsmittel wurden über geeigneten Trocknungsmitteln getrocknet (C_6D_6 , THF- d_6 : Na/K, $CDCl_3$, DMSO- d_6 , Toluol- d_8 : CaH_2 , CD_2Cl_2 : Molekularsieb 4 Å) und unter Stickstoff- bzw. Argonatmosphäre über Molekularsiebsieb 4 Å gelagert.

5.2 AUSGANGSVERBINDUNGEN

Lösungsmittel und alle bei den Synthesen verwendeten Chemikalien wurden, sofern nicht anders erwähnt von den Firmen SIGMA ALDRICH, ALFA AESAR, TCI, abcr, ACROS, FLUKA oder MERCK bezogen. Die verwendeten Ruthenium-Verbindungen $RuCl_3 \cdot xH_2O$, $[RuCl_2(p\text{-cymol})]_2$, $[RuCl_2(benzol)]_2$ und $[RuCl_2(mesitylen)]_2$ wurden von UMICORE zur Verfügung gestellt.

Im Allgemeinen werden in diesem Kapitel die Synthese und die Charakterisierung neuer, literaturunbekannter Verbindungen beschrieben. Wurden Synthesen in Anlehnung an eine bereits vorhandene Literaturstelle durchgeführt, so ist stets die entsprechende Quelle im jeweiligen Abschnitt angegeben. Gleiches gilt für nachvollzogene literaturbekannte Synthesen, für welche zusätzliche Analytik erhalten wurde.

Die Verbindungen $K(hmds)$, $LiNMe_2$, $[NiCl_2(dme)_2]$, $[YCl_3(dme)_2]$, $[RuClCp^*]_4$, $PSCl_3$, $[RuCl_2(cod)]_n$ und 5,6,7,8-Tetrahydro-5,5,8,8-tetramethylnaphthalin-2,3-diamin wurden von Mitarbeitern der eigenen Arbeitsgruppe zur Verfügung gestellt.

Die Verbindungen Hbdma (**5**)^[316], Acetimidoesterhydrochlorid (**10**)^[82], Hbbmp (**25**)^[98], $[Y(bidmg)_3]$ (**80**)^[203], $[Co(salen)]$ (**91**)^[317] und $[Co(salphen)]$ (**92**)^[281] wurden nach bekannten Literaturvorschriften oder Patenten synthetisiert. Die für die Synthese des Liganden H_2dabbh (**106**) benötigten Vorstufen Heptansäureethylester

und Heptansäurehydrazid wurden nach einer allgemeinen Vorschrift von THORAT *et al.* analysenrein erhalten.^[314]

Wasserfreies Monomethylamin wurde durch das Zutropfen einer entsprechenden wässrigen Lösung ($\omega = 40\%$) auf KOH-Plättchen und Auffangen des ausgetriebenen Gases erhalten. Dabei wurde das Gas zum Auffangen etwaiger Mengen an Wasser zunächst durch einen wassergekühlten Intensivkühler geleitet und anschließend über eine auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Destillationsbrücke auskondensiert. Das Destillat wurde in einem Auffangkolben bei etwa $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ über KOH-Plättchen gesammelt. Abschließend wurde das flüssige Methylamin über einen Rechen in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte *Lecture Bottle* auf festes KOH (40 g) einkondensiert.

Die verwendeten Übergangsmetallhalogenide (CoCl_2 , MnCl_2 , CeCl_3) wurden wasserfrei erhalten, indem ihre Hydrate unter Schutzgasbedingungen in Thionylchlorid für mehrere Stunden unter Rückflussbedingungen gerührt wurden. Nach Filtration und Trocknen im Feinvakuum wurden diese zur Lagerung in die Glovebox eingeschleust.

5.3 ANALYTISCHE METHODEN

5.3.1 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Alle NMR-Spektren wurden in den angegebenen deuterierten Lösungsmitteln an den Geräten DPX AV 300, DPX 250 und HD 300 (Fa. BRUKER) gemessen. Die Messtemperatur betrug stets 300 K. Alle ^{13}C -NMR-Experimente wurden ^1H -breitbandenkoppelt durchgeführt.

Die ^1H -NMR-Spektren wurden auf die Restprotonensignale der Lösungsmittel als interner Standard kalibriert (C_6D_6 : 7.16 ppm, CDCl_3 : 7.26 ppm, CD_2Cl_2 : 5.32 ppm, $\text{DMSO}-d_6$: 2.50 ppm, $\text{THF}-d_8$: 1.72 ppm, Toluol- d_8 : 2.08 ppm). Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden anhand der Lösungsmittelsignale als interner Standard kalibriert (C_6D_6 : 128.06 ppm, CDCl_3 : 77.16 ppm, CD_2Cl_2 : 53.84 ppm, $\text{DMSO}-d_6$: 39.52 ppm, $\text{THF}-d_8$: 15.31 ppm, Toluol- d_8 : 20.43 ppm).^[318]

Die NMR-Spektren anderer NMR-aktiver Kerne wurden mit folgenden Standard-Substanzen als externen Standard kalibriert: ^{31}P -NMR (H_3PO_4 , $\omega = 80\%$ in H_2O), ^{19}F -NMR (CFCl_3).

Sofern Kopplungskonstanten angegeben werden, entsprechen diese der Schreibweise $^nJ_{\text{AB}}$, welche sich auf die Kopplung der Kerne A und B über n Bindungen bezieht. Die Multiplizitäten der Signale sind wie folgt angegeben: bs = breites Signal, s = Singulett, d = Dublett, dd = doppel-Dublett, t = Triplett, dt = Dublett von Triplett, m = Multiplett. Die Auswertung der NMR-Spektren erfolgte mit MESTRENOVA^[319].

5.3.2 Massenspektrometrie (MS)

Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden von der Serviceabteilung für Massenspektrometrie und Elementaranalytik am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Für die HR-ESI-MS- und HR-APCI-MS-Experimente diente ein Scientific LTQ-FT Ultra (Fa. THERMO FISCHER) als Messinstrument. Die HR-EI-MS- und HR-LIFDI-MS-Experimente wurden an einem AccuTOF GCv 4G Massenspektrometer (Fa. JEOL) durchgeführt. Die LIFDI-Ionenquelle und die FD-Emitter wurden von der Fa. LINDEN CHROMASSPEC GmbH (Bremen) erworben. Luftempfindliche EI-Proben wurden in der Glovebox in geeignete Tiegel gegeben und unter Schutzgas mithilfe einer Zange verschlossen. Für luftempfindliche LIFDI-Proben wurden geringe Mengen der Substanz in einem geeigneten absolutiertem Lösungsmittel in der Glovebox gelöst und in ein Massevial mit Septum-Schraubverschluss gegeben. Bei Massenspektren wurde das Signal mit der höchsten Intensität (Basispeak) auf 100% gesetzt und weitere Signale in Relation dazu angegeben. Bei hochaufgelösten Massespektren wird das Signal mit der größten Intensität des Isotops angegeben.

5.3.3 Infrarotspektroskopie (IR)

Die IR-Spektren wurden mittels eines Alpha ATR-IR-Spektrometer (Fa. BRUKER) gemessen. Das Spektrometer befand sich dabei in einer N₂-gefluteten Glovebox. Die Messungen erfolgten alle in Substanz und die Absorptionsbande wird in Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) angegeben. Die Intensität der Banden wird wie folgt abgekürzt: w = schwach, m = mittelstark, s = stark, vs = sehr stark. Zur Auswertung der Spektren wurde die Software OPUS7 (Fa. BRUKER) verwendet.

5.3.4 Elementaranalyse

Die Durchführung der Elementaranalysen erfolgte am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg durch die Serviceabteilung für Massenspektrometrie und Elementaranalytik. Zur Bestimmung des Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Schwefelanteils wurden die Analysen in einem Verbrennungsgerät des Modells Vario-Micro-Cube (Fa. ELEMENTAR) durchgeführt. Die Bestimmung des Sauerstoffanteils erfolgte in einem rapid-Oxi-Cube (Fa. ELEMENTAR). Die Anteile werden in Massenprozent angegeben. Für alle Proben wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt, die Angabe der erhaltenen Werte entspricht dabei den Mittelwerten beider Bestimmungen. Luftempfindliche Proben wurden in der Glovebox in Zinn-Tiegel eingewogen und kalt verschweißt. Waren die luftempfindlichen Proben bei Raumtemperatur flüssig, wurden die Tiegel in zusätzliche Zinn-Übertiegel gegeben, welche ebenfalls kaltverschweißt wurden. Dabei werden aufgrund der erhöhten Menge an eingeschlossenem Stickstoff entsprechend höhere N-Massenprozente dieser Verbindung erhalten.

5.3.5 Kristallstrukturanalyse

Erläuterungen zur Probenvorbereitung, zu den Messbedingungen, sowie zur Auswertung der erhaltenen Datensätze werden im Kristallographischen Teil (siehe Kapitel 6) separat aufgeführt.

5.3.6 Gaschromatographie

Alle gaschromatographischen Untersuchungen wurden an einem GC-System 7820 A (Fa. AGILENT TECHNOLOGIES) durchgeführt, welches mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) ausgestattet war. Als Trägergas diente Helium, die Flamme des Detektors wurde über die Verbrennung von Wasserstoff erhalten. Bei der verwendeten Trennsäule handelte es sich um eine HP-5-Säule (Fa. AGILENT TECHNOLOGIES) mit einer Länge von 30 m und einem Innendurchmesser von 0.32 mm sowie einer Filmstärke von 0.25 μm . Der Film bestand aus einem Gemisch an Diphenylpolysiloxanen (5%) und Dimethylpolysiloxanen (95%). Das Injektionsvolumen betrug stets 1 μL . Zum Schreiben der entsprechenden Programme, nach welchen Messparameter wie Ofentemperatur, Gasdruck und Aufheizrate konfiguriert wurden, diente die Software GC OpenLAB CDS (Fa. AGILENT TECHNOLOGIES). Zur allgemeinen Kontrolle des GC diente die Software GC RemoteController (Fa. AGILENT TECHNOLOGIES). Vor Beginn einer Messreihe wurde zunächst die Säule über ein konfiguriertes Programm ausgeheizt. Dabei wurde ausgehend von einer Ofentemperatur von 40 $^{\circ}\text{C}$ mit einer Aufheizrate von 10 $^{\circ}\text{C}$ pro Minute bis 320 $^{\circ}\text{C}$ aufgeheizt. Insofern größere Verunreinigungen detektiert wurden, wurde das Programm wiederholt. Nach erfolgreichem Ausheizen wurden die entsprechenden Proben stets mit gleich konfiguriertem Programm gemessen. Bei diesem wurde ausgehend von 50 $^{\circ}\text{C}$ mit einer Aufheizrate von 10 $^{\circ}\text{C}$ pro Minute auf 280 $^{\circ}\text{C}$ aufgeheizt. Die Auswertung der Messdaten erfolgte im Offline-Modus der bereits oben genannten Software GC OpenLAB.

– Kalibration und Auswertung –

Für die Quantifizierungen der durchgeführten Katalysen wurde ein grundsätzliches Vorgehen in Bezug auf die Ansatzgröße der Experimente gewählt. So war es möglich, nach beendeter Reaktion in genauer Menge den internen Standard (ISTD) direkt in das erhaltene Gemisch zu geben und nach guter Durchmischung die Lösung direkt in den Gaschromatographen zu injizieren. Die Stoffmengen wurden dabei so gewählt, dass es bei der Messung nicht zu einer Überladung der Säule kam und die detektierten Signale ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis aufwiesen. Ein weiterer Vorteil bestand in der besseren Vergleichbarkeit der durchgeführten Analysen. Die Katalysatorkonzentration wurde je nach Fragestellung des Experimentes angepasst und lag i. d. R. bei 0.5 mol% und 2.0 mol%. Die Stoffmenge des Cokatalysators wurde äquimolar zu jener des Katalysators gewählt.

Abbildung 5.1 zeigt ein typisches Gaschromatogramm des Reaktionsgemisches aus der Redoxcarbonylierung von Nitrobenzol und Anilin in Gegenwart von Methanol nach beendeter Durchführung der Reaktion. Das Gemisch wurde unmittelbar mit festem Naphthalin als internen Standard (ISTD) versetzt und dann injiziert.

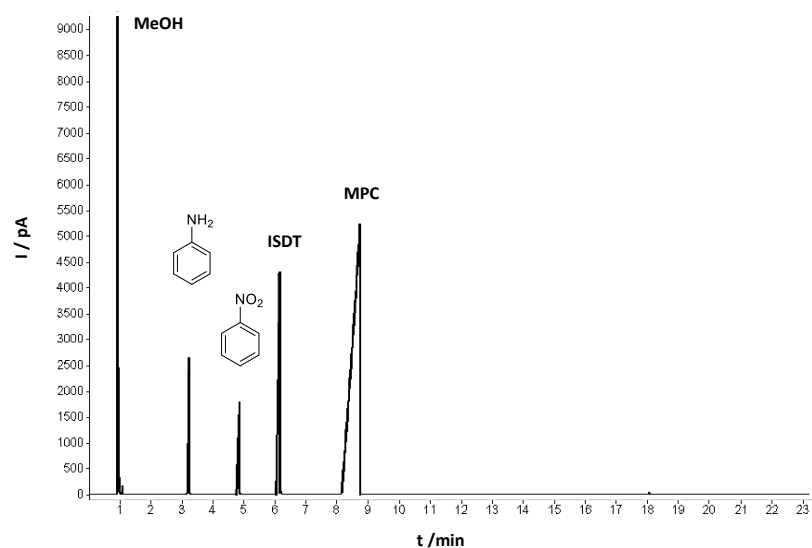


Abbildung 5.1: Typisches Chromatogramm für ein Produktgemisch nach der Redoxcarbonylierung von Nitrobenzol und Anilin in Gegenwart von Methanol ($T_s = 50\text{ °C}$, $T_E = 280\text{ °C}$, 10 K/min).

Tabelle 5.1 fasst die dazugehörigen Retentionszeiten (t_R) für die detektierten Signale unter Berücksichtigung der zu Beginn genannten Aufheizrate zusammen.

Tabelle 5.1: Gefundene Retentionszeiten (t_R) verschiedener Komponenten der Redoxcarbonylierung ($T_s = 50\text{ °C}$, $T_E = 280\text{ °C}$, 10 K/min).

Retentionszeit (t_R)	Verbindung
0.94	Methanol
3.46	Anilin
4.82	Nitrobenzol
6.11	Naphthalin (ISTD)
8.20	MPC

Für die Quantifizierung wurde eine externe Kalibration mit internem Standard durchgeführt, um einen Korrekturfaktor in die erhaltenen Messdaten einrechnen zu können. Für die Messreihen wurden gemäß Tabelle 5.2 insgesamt sieben Lösungen mit repräsentativen Einwaagen hergestellt, die verschiedene Konzentrationsbereiche für einen Umsatz von Nitrobenzol zu MPC von 0 bis 100% abdecken. Wie jede zu quantifizierende Probe wurden auch alle Standards drei Mal injiziert und für weitere Berechnungen aus den detektierten Signalen der Mittelwert der Peakflächen jeweils für Nitrobenzol, MPC und dem ISTD gebildet.

Tabelle 5.2: Einwaagen der Kalibrationsstandards zur Quantifizierung der Katalyseexperimente in der Redoxcarbonylierung von Nitrobenzol und Anilin in Gegenwart von Methanol.

	1	2	3	4	5	6	7
Nitrobenzol / mmol	6.00	5.00	4.00	3.00	2.00	1.00	0.00
MPC / mmol	0.00	3.00	6.00	9.00	12.0	15.0	18.0
≡ Umsatz / %	0	20	33	50	66	83	100
Alle Standards: Naphthalin (192 mg, 1.50 mmol) als ISTD, MeOH (5.00 g).							

Im Weiteren wurden die y -Achsenabschnitte für Nitrobenzol (NB) und MPC für jeden einzelnen Standard über Gleichung 1 bestimmt, wodurch die erhaltene Signallfläche der betrachteten Substanz über die genau eingewogene Substanzmenge des internen Standards korrigiert werden konnte.

$$y_{i,k} = n_{ISTD,k} \cdot \frac{s_{i,k}}{s_{ISTD,k}} \quad \text{Gl. 1}$$

i : betrachtete Substanz (NB, MPC), k : Kalibrationsstandard, n : Stoffmenge, s : Signallfläche.

Die erhaltenen Werte für die y -Achse wurden anschließend gegen die Stoffmenge der betrachteten Verbindung als x -Achse aufgetragen ($x_{i,k} = n_{i,k}$), was in Abbildung 5.2 sowohl für Nitrobenzol (links) als auch für MPC (rechts) gezeigt ist. Mithilfe einer linearen Regression kann die Software (ORIGIN) über die Geradengleichung die Steigung der Gerade bestimmen.

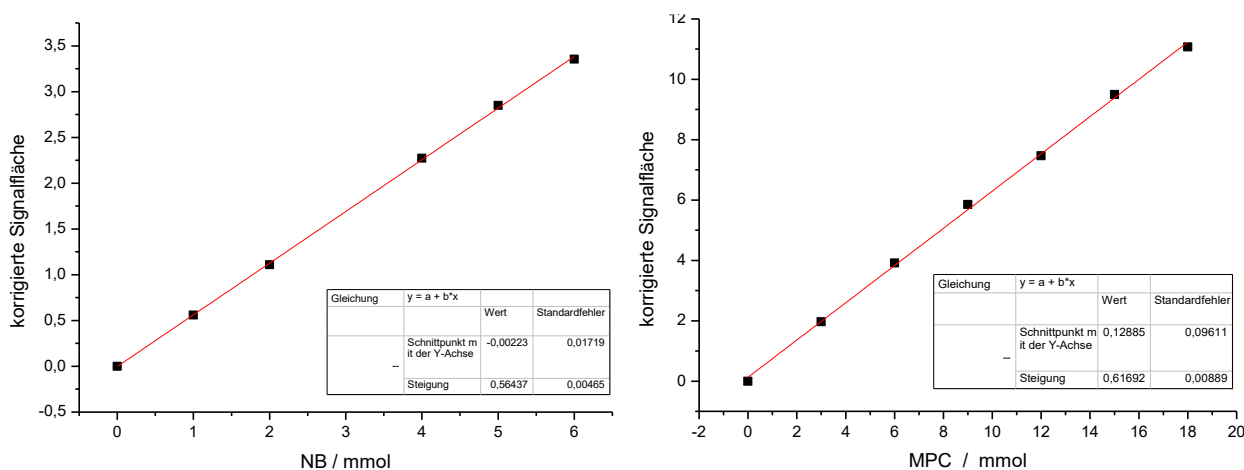


Abbildung 5.2: Kalibrationsgeraden und zugehörige Geradengleichung für die Konzentrationen von Nitrobenzol (links) und MPC (rechts) in der untersuchten Redoxcarbonylierung.

Der unbekannte Gehalt an Nitrobenzol und MPC in Reaktionsgemischen nach durchgeführter Reaktion lässt sich mithilfe der Signallfläche und der Signallfläche des vorher zugegebenen internen Standards nun über die Steigung der Regressionsgeraden aus der externen Kalibration nach Gleichung 2 berechnen.

$$n_{i,p} = n_{ISTD,p} \cdot \frac{s_{i,p}}{s_{ISTD,p}} \cdot \frac{1}{m} \quad \text{Gl. 2}$$

p : unbekannte Substanz, m : Steigung der zugehörigen Regressionsgerade.

War die Stoffmenge der betrachteten Substanz bekannt, so konnten weitere Kenngrößen katalytischer Betrachtungen ermittelt werden. Die mathematischen Grundlagen für die Ermittlungen des Umsatzes von Nitrobenzol (Gleichung 3), der Ausbeute und Selektivität an MPC (Gleichungen 4 und 5), sowie die *Turnover Number* (TON, Gleichung 6) und die *Turnover Frequency* (TOF, Gleichung 7) sind im Folgenden aufgeführt. Bei der Berechnung von Ausbeute und Selektivität ist zu beachten, dass stöchiometrisch aus einem Äquivalent Nitrobenzol drei Äquivalente MPC gebildet werden und somit der Faktor 3 im Nenner der Gleichung berücksichtigt wird.

$$U_{NB} = \frac{n_{0,NB} - n_{NB}}{n_{0,NB}} \cdot 100 \quad \text{Gl. 3}$$

U : Umsatz, n_0 : eingesetzte Stoffmenge.

$$A_{MPC} = \frac{n_{MPC}}{3 \cdot n_{0,NB}} \cdot 100 \quad \text{Gl. 4}$$

A : Ausbeute.

$$S_{MPC} = \frac{n_{MPC}}{3 \cdot n_{0,NB} - n_{NB}} \cdot 100 \quad \text{Gl. 5}$$

S : Selektivität.

$$TON = \frac{n_{MPC}}{n_{Katalysator}} \quad \text{Gl. 6}$$

$$TOF = \frac{n_{MPC}}{n_{Katalysator}} \cdot \frac{1}{t} = TON \cdot t^{-1} \quad \text{Gl. 7}$$

t : Dauer der Katalyse in Stunden

5.3.7 Thermogravimetrische Analysen (TGA/SDTA, TGA-MS)

– TGA/SDTA –

Thermogravimetrische Analysen (TGA), sowie die simultane Messung des Wärmeflusses (engl. *Heatflow*) mittels SDTA-Experiment, wurden von Lisa Hamel, Susanne Pulz oder Jannick Guschlbauer (AG Sundermeyer) an einem TGA/DSC 3+ STAR System (Fa. METTLER TOLEDO) in einer mit Stickstoff gefluteten Glovebox durchgeführt. Die Messung des Wärmeflusses wurde mithilfe eines leeren Referenztiegels durchgeführt. Feste Proben wurden in einen Aluminiumoxidtiegel (100 μ L) eingewogen. Für die Messung flüssiger Proben bis 600 °C wurde ein Aluminiumtiegel (100 μ L) verwendet, für entsprechende Messungen bis 1000 °C wurde ein Saphirtiegel (100 μ L) verwendet. Lagen die fest eingewogenen Proben über einen langen Temperaturbereich in der flüssigen Phase vor wurde ebenfalls auf einen Aluminium- oder Saphirtiegel zurückgegriffen. Die für eine Analyse eingewogene Masse der zu untersuchenden Substanz wurde mittels einer Feinwaage ermittelt und der Masseabbau auf diesen Wert mit 100% normiert. Alle Proben wurden, wenn nicht anders angegeben, von 25 °C mit 10 K/min und einem Stickstoffstrom von 30 μ L/min bis zur Endtemperatur erhitzt. Wegen der hohen Flüchtigkeit der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen und den damit einhergehenden Sublimations- und Verdampfungsprozessen vor den Zersetzungspunkten der Analyten, war die Kenngröße des Gesamtmasseabbaus nicht aussagekräftig. Deswegen wurde der 3%-Abbau als zusätzliche Kenngröße angegeben. Anhand dieses Wertes lies sich bestimmen, ob ein signifikanter Gesamtmasseverlust vor der Zersetzung stattfindet, welcher wiederum auf Sublimation- und/oder Verdampfungsprozesse deuten würde. Die Auswertungen erfolgten über die Software STARe (Fa. METTLER TOLEDO). Über die erste Ableitung der TGA-Kurve wurden einzelne Zersetzungsprozesse identifiziert. Im Falle eines einstufigen Abbaus mit nur einer Zersetzungsstufe entspricht das Minima der Kurve der ersten Ableitung der maximalen Abbaugeschwindigkeit (T_{MA}) des gesamten Prozesses. Bei Vorliegen eines mehrstufigen Abbauprozesses mit definierbaren Plateaus wurde die

maximale Abbaugeschwindigkeit jeder Stufe einzeln angegeben. Schmelzpunkte (T_M) und Zersetzungspunkte (T_D) werden in der SDTA-Kurve über ihre Onset-Werte definiert. Bei den Schmelzpunkten gilt dies mit der Einschränkung, dass der gesamten Peakfläche kein Masseverlust zugrunde liegt. Ist die Ermittlung bestimmter Kenngrößen nicht möglich, so wird dies in einem Vermerk beschrieben und/oder mit „n. b.“ (nicht bestimmbar) in der Auflistung der Daten angegeben. Die Interpretation der erhaltenen Kurven wurde davon unabhängig mittels optischer Beobachtungen im Schmelzpunktröhrchen validiert. Falls der Gesamtmasseabbau nicht zu hoch war, wurden die erhaltenen Rückstände mechanisch unter Luftatmosphäre aus dem Tiegel entfernt und standen für RPD-Experimente zur Verfügung.

– TGA-MS –

TGA-MS Experimente wurden von Uwe Justus (AG DEHNEN) an der Philipps-Universität Marburg an einem STA 409 CD (Fa. NETZSCH) mit EI-Quelle und einem QMS 403/5 Quadrupol durchgeführt. Die Proben wurden dafür in der Glovebox eingewogen und mit einem Deckel versehen. Da der Messaufbau nicht komplett unter Inertgas betrieben werden konnte, wurde der Tiegel schnellstmöglich im Probenhalter positioniert und die Anlage im Hochvakuum evakuiert. Die Messung erfolgte letztlich unter Argon oder Stickstoff und wurde bei Raumtemperatur mit einer Aufheizrate von 10 K/min bis 700 °C durchgeführt. Detektierte Massen, welche den Intergasen (Ar: $m/z \approx 40$, N₂: $m/z \approx 28$) zuzuordnen sind, wurden in den Abbildungen entfernt. Die Detektion von CO war unter Stickstoff aufgrund des gleichen Molekulargewichts nicht möglich, da eine Hochauflösung an diesem Gerät nicht zur Verfügung stand

5.3.8 Röntgenpulverdiffraktometrie (RPD)

Röntgenpulverdiffraktogramme wurden an einem StadiMP (Fa. STOE) mit Cu/Mo- κ 1-Strahlung gemessen. Messung und Auswertung erfolgte dabei über die Software WinXPow (Fa. STOE). Bei einer ausreichenden Menge an zu untersuchender Substanz wurde die Probe beidseitig zwischen zwei Klebestreifen (SCOTCH®) gleichmäßig aufgetragen und nach Zurechtschneiden in einen Probenkopf gespannt. Diese Messungen wurden in Reflexion durchgeführt. Da in der Regel Rückstände aus vorangegangenen TGA-Experimenten vermessen wurden, waren die Probenmengen zu gering für einen Probenträger. In diesen Fällen wurden die Proben möglichst fein verrieben und in ein Mark-Röhrchen aus Borosilikat (Fa. WJM-Glas/MÜLLER GmbH) mit einem Außendurchmesser von 0.5 mm oder 0.3 mm und einer Wanddicke von 0.01 mm gegeben. Das 80 mm lange Röhrchen wurde schließlich abgeschmolzen und mit Wachs auf einem Probenhalter möglichst senkrecht positioniert. Die finale Ausrichtung des Röhrchens erfolgte am Diffraktometer über eine optische Kontrolle mittels einer Kamera und der dazugehörigen Software (FaceIt Video X-View). Messungen in Mark-Röhrchen wurden unter Rotation des Röhrchens in Transmission über die DEBYE-SCHERRER-Methode gemessen.

Gefundene Reflexe werden mit literaturbekannten Reflexen von analogen Referenzverbindungen verglichen. Für den Fall, dass aufgrund zu geringer Intensitäten ein in der Literatur aufgeführtes Signal nicht detektiert werden konnte, wird dies mit n. b. für „nicht bestimmbar“ angegeben.

5.3.9 Schmelzpunktbestimmung

Schmelzpunkte sowie Sublimations- und Zersetzungspunkte welche aus den SDTA-Experimenten hervorgingen, wurden an einem Melting Point B-540 (Fa. BÜCHI) per optischer Kontrolle validiert. Dafür wurden die zu untersuchenden Verbindungen in einer stickstoffgefluteten Glovebox in halbseitig geöffnete Glaskapillaren gegeben und mit Wachs luftdicht verschlossen. Die Aufheizrate betrug im Allgemeinen $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bis etwa $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ vor dem erwarteten Schmelzpunkt. Ab dann wurde mit $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ aufgeheizt, um einen möglichst gut definierbaren thermodynamischen Vorgang erkennen zu können.

5.3.10 Autoklavenreaktionen

Alle Reaktionen unter Hochdruck wurden in V4A-Edelstahlautoklaven (100 mL) durchgeführt, welche von den zentralen Feinmechanikwerkstätten des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg angefertigt wurden. Die festen und flüssigen Substanzen wurden direkt in einen Teflon-Becher als Einsatz eingewogen. Flüssige Edukte mit EPPENDORF-Pipetten aufgenommen und in den Becher gegeben. Das Volumen des Lösungsmittels wurde in Spritzen abgemessen und über diese hinzugegeben. Nach Zugabe eines Magnetrührstabs wurde der Einsatz schnellstmöglich in den Autoklaven überführt und die Apparatur mit einem Autoklavendeckel versehen und fest verschraubt. Über eine Zuleitung am Gaseinlass wurde Kohlenmonoxid aufgedrückt. Der Druck im Innenraum des Autoklaven konnte mittels eines eingebauten Manometers (max. 100 bar) verfolgt werden. Für die durchgeführten Reaktionen wurde der Reaktorraum drei Mal mit CO-Gas gespült. Dies geschah über das Aufdrücken von etwa 40 bar CO-Gas und anschließendem vorsichtigen Ablassen des Gases. Die nötige Reaktionstemperatur wurde über einen passgenauen Aluminiumblock mit Hilfe eines Heizrührgerätes MR-Hei-Standard (Fa. HEIDOLPH) gewährleistet. Um möglichst schnell die nötige Temperatur zu erreichen wurde der Heizblock entsprechend vorgeheizt. Nach Einlassen des Autoklaven wurde der Beginn der Reaktionszeit ab dem Zeitpunkt bemessen, ab welchem der Druck im Innenraum des Autoklaven nicht mehr anstieg (etwa 10–15 min). Nach Beendigung der Reaktion wurde der Autoklav in einem Eisbad auf Raumtemperatur abgekühlt und daraufhin der Druck so langsam wie möglich abgelassen.

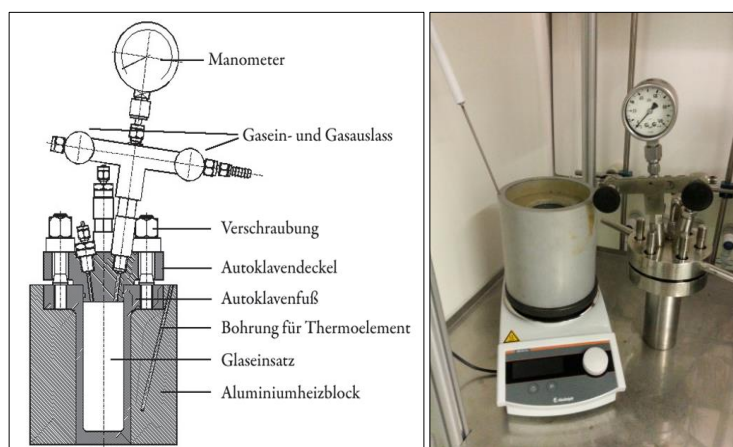
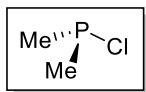


Abbildung 5.3: Schnittbild der verwendeten Edelstahlautoklaven (links), Original mit Thermometer und Heizrührer (rechts).

5.4 DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN

5.4.1 Organische Vorstufen und Übergangsmetall-Präkursoren

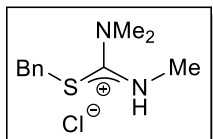
5.4.1.1 Darstellung von Dimethylphosphinchlorid (11)



Dimethylthiophosphinchlorid (4.49 g, 34.9 mmol, 1.0 eq) wurde tropfenweise mit Tributylphosphin (7.70 g, 38.1 mmol, 1.1 eq) versetzt und das Gemisch für 30 Minuten auf 70 °C erhitzt. Über eine Destillation (VIGREUX-Kolonnen, 72 °C) wurde $\text{Me}_2\text{P-Cl}$ (**11**) als farblose Flüssigkeit (1.37 g, 14.1 mmol, 41%) erhalten, welche in Form einer toluolischen Stammlösung für die Lagerung vorbereitet wurde.

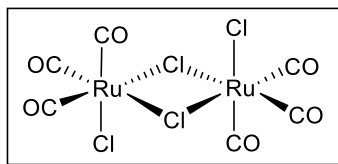
$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 121.2 MHz): δ / ppm = 96.8 (d, $^2J_{\text{HP}} = 7.8$ Hz, PMe_2).

5.4.1.2 Darstellung von *N,N'*-Trimethyl-*S*-Benzylthiuroniumchlorid (15)



Trimethylthioharnstoff (5.00 g, 42.3 mmol, 1.00 eq) wurde unter Schutzgasbedingungen bei 0 °C in DCM (30 mL) vorgelegt. Über einen Tropftrichter wurde frisch destilliertes Benzylchlorid (5.89 g/5.35 mL, 46.5 mmol, 1.10 eq) in DCM (10 mL) zugegeben. Das Gemisch wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 16 Stunden gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum konnte *N,N'*-Trimethyl-*S*-Benzylthiuronium-chlorid (**15**) als farbloser Feststoff (9.21 g, 37.6 mmol, 89%) erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 300.2 MHz): δ / ppm = 2.07 11.41 (bs, 1 H, NH), 7.39–7.30 (m, 3 H, C_{Ar}), 7.25–7.15 (m, 2 H, C_{Ar}), 4.12 (s, 2 H, Bn), 3.32 (s, 6 H, NMe_2), 3.24 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz, 3 H, NMe). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 75.5 MHz): δ / ppm = 165.7 ($\text{C}_{\text{q-Ligand}}$), 134.8 ($\text{C}_{\text{q-Bn}}$), 129.5 ($\text{C}_{\text{Ar-Bn}}$), 129.1 ($\text{C}_{\text{Ar-Bn}}$), 128.7 ($\text{C}_{\text{Ar-Bn}}$), 43.1 (NMe_2), 38.9 (CH_2), 34.3 (NMe). **HR-EI(+)-MS** berechnet für $[\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{S}]^+$: $m/z = 209.1107$, gefunden: $m/z = 209.1107$. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{S-Cl}$ (244.78 g/mol): berechnet (gefunden): C: 53.98% (53.24%), H: 7.00% (6.89%), N: 11.44% (11.44%), S: 13.10% (12.76%).

5.4.1.3 Darstellung von $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ (42)^{[108,320]64}

In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurde unter einer Schutzgasatmosphäre zunächst Ameisensäure (90% in H_2O) vorgelegt und anschließend unter Rühren $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (2.00 g) sowie Paraformaldehyd (600 mg) im Gegenstrom zugegeben. Dabei färbte sich die dunkelrot. Das Gemisch wurde über acht Stunden unter Rückflussbedingungen erhitzt. Nach etwa einer Stunde konnte eine Grünfärbung der Lösung beobachtet werden, welche nach insgesamt vier Stunden in eine klare gelb-orangene Lösung überging. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum wurde der Rückstand in *n*-Hexan aufgeschlämmt und mittels einer G4-Fritte von der flüssigen Phase getrennt. Nach weiterem Waschen des Feststoffes mit *n*-Hexan (20 mL) wurde dieser abschließend im Feinvakuum getrocknet. Nach abschließender Sublimation ($4 \cdot 10^{-7}$ mbar/ 120 °C) konnte $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ (42) als blassgelber Feststoff (1.41 g, 6.18 mmol) erhalten werden.

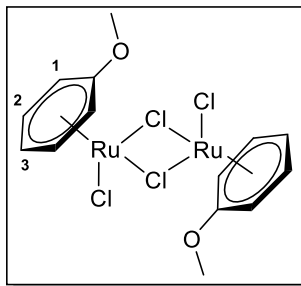
Bei dem sublimierten Feststoff handelt es sich ausschließlich um die gezeigte Zielverbindung. Im Rückstand ist aber auch das polymere $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2]_n$ enthalten, welches sich in einem Autoklaven unter CO-Druck (30 bar) in DCM nach vier Stunden bei 60 °C quantitativ in das Dimer überführen lässt. Die gelbe Suspension aus gelöstem Dimer und unlöslichem Polymer geht dabei gänzlich in eine gelbe Lösung über, aus welcher unter Einfluss von Licht langsam wieder das unlösliche Polymer unter Gasentwicklung ausfiel. Der Onset-Wert für die vierte Zerfallsstufe konnte aus der SDTA-Kurve nicht ermittelt werden.

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 75.5 MHz): δ / ppm = 182.2 (CO_{ax}), 181.09 (CO_{ax}). **HR-EI(+)-MS** berechnet für $[\text{M}]^+$: m/z = 511.6536, gefunden: m/z = 511.6531, berechnet für $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4\text{C}_4\text{O}_4]^+$: m/z = 455.6638, gefunden: m/z = 455.6638, berechnet für $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4\text{C}_3\text{O}_3]^+$: m/z = 427.6689, gefunden: m/z = 427.6693, berechnet für $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4\text{C}_2\text{O}_2]^+$: m/z = 399.6739, gefunden: m/z = 399.6748, berechnet für $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4\text{CO}]^+$: m/z = 371.6790, gefunden: m/z = 371.6804, berechnet für $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4]^+$: m/z = 343.6841, gefunden: m/z = 343.6823, berechnet für $[\text{RuCl}]^+$: m/z = 136.8732 m/z , gefunden: m/z = 136.8710, berechnet für $[\text{Ru}]^+$: m/z = 101.9044, gefunden: m/z = 101.9041. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{Ru}_2\text{Cl}_4\text{C}_6\text{O}_6$ (512.00 g/mol): berechnet (gefunden): C: 14.08% (13.79%), H: 0.00% (0.38%), N: 0.00% (0.04%), O: 18.75% (18.26%). **IR** $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2145 (m), 2085 (s), 2065 (vs), 2013 (w), 610 (m), 563 (w), 481 (w), 467 (w). **TGA** (T_s = 25 °C, T_E = 900 °C, 10 °C/min, m = 15.6 mg): Stufen 4, T = 108.3 °C (3%-Abbau), Stufe 1: T_{MA} = 101.1 °C, Massenabbau: 1.53 mg (9.81%), Stufe 2: T_{MA} = 194.4 °C, Massenabbau: 3.36 mg (21.5%), Stufe 3: T_{MA} = 452.5 °C, Massenabbau: 4.66 mg (29.9%), Stufe 4: T_{MA} = 681.6 °C, Massenabbau: 0.82 mg (5.3%), Gesamtmasseabbau: 10.4 mg (66.5%). **SDTA** (T_s = 25 °C, T_E = 900 °C, 10 °C/min, m = 15.6 mg): $T_{\text{D1}}(\text{Onset})$ = 86.4 °C, $T_{\text{D1}}(\text{max})$ = 101.7 °C (endotherm), $T_{\text{D2}}(\text{Onset})$ = 174.5 °C, $T_{\text{D2}}(\text{max})$ = 195.4 °C (endotherm), $T_{\text{D3}}(\text{Onset})$ = 400.5 °C, $T_{\text{D3}}(\text{max})$ = 451.6 °C (endotherm). **Schmelzpunktbestimmung** (N_2 , T_s = 25 °C, T_E = 450 °C, 5 °C/min): *Im betrachteten Temperaturbereich ist die Verbindung fest.* **RPD** (Rückstand aus TGA-Analyse): $2\Theta_{\text{Lit.}}^{[321]}/^\circ$ ($2\Theta_{\text{obs}}/^\circ$): 38.38 (38.41), 42.18 (42.21), 44.02 (44.04), 58.34 (58.35), 69.41 (69.40), 78.40 (78.39), 82.21 (82.20), 84.68 (84.69), 85.94 (85.95) → Nachweis: elementares Ruthenium.

⁶⁴ Die Synthese wurde grundlegend in Anlehnung an die genannten Literaturstellen durchgeführt. Diese widersprechen sich aber teilweise oder behandeln fälschlicherweise nur das Vorliegen des Dimers oder des Polymers, nicht aber die Koexistenz beider. Ebenso werden keine Vorschläge zur Trennung beider Verbindungen gemacht.

5.4.1.4 Darstellung von $[\text{RuCl}_2(\text{anisol})]_2$ (**60**)

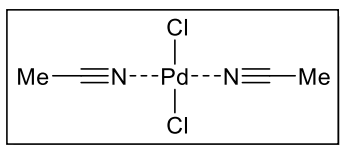
Die Darstellung von **60** erfolgte über eine Kombination verschiedener literaturbekannter Synthesestrategien.^[128,129,131–136] Eine zur hier vorgestellten vollkommen analoge Synthesevorschrift existiert in der Literatur nicht.



Natrium (657 mg, 28.6 mmol, 2.0 eq) wurde in THF (40 mL) suspendiert und mit Naphthalin (1.83 g, 14.3 mmol, 1.0 eq) versetzt. Das sich rasch grün färbende Gemisch wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. $[\text{RuCl}_2(\text{cod})]_n$ (4.00 g, 14.3 mmol, 1.0 eq) wurde zugegeben und für fünf Stunden bei gleichbleibender Temperatur gerührt. Die dunkelrote Lösung wurde anschließend über Nacht weiter gerührt, wobei sie sich langsam auf Raumtemperatur erwärmen konnte. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in absolutiertem Anisol (40 mL) aufgenommen. Der Lösung wurden katalytische Mengen MeCN (1 mL) zugeführt und das Gemisch für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum wurde der Rückstand in *n*-Hexan (15 mL) aufgenommen und über Aluminiumoxid filtriert. Der Filterkuchen wurde mit weiteren Mengen *n*-Hexan (20 mL) extrahiert und nach Eintrocknen des Filtrates im Feinvakuum wurde verbliebenes Naphthalin mittels Sublimation aus dem erhaltenen Filtrat entfernt. Der dunkelbraune Rückstand wurde in Et_2O (20 mL) aufgenommen und tropfenweise mit einer etherischen HCl-Lösung (5.0 mL) versetzt, wobei unmittelbar das Ausfallen eines braunen Feststoffes zu beobachten war. Die Suspension wurde für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und der Feststoff anschließend mittels Filtration abgetrennt. Nach Waschen mit weiteren Mengen Et_2O (20 mL) und Trocknen im Feinvakuum, konnte $[\text{RuCl}_2(\text{anisol})]_2$ (**60**) als brauner Feststoff isoliert (1.72 g, 3.08 mmol, 22%) isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 300.2 MHz): δ / ppm = 6.16 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, 2 H, H-2), 5.54 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 2 H, H-1), 5.37 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, 1 H, H-3), 3.91 (s, 3 H, OMe). **$^{13}\text{C-NMR}$** ($\text{DMSO-}d_6$, 75.5 MHz): δ / ppm = 140.4 (C_q), 94.0 (C-2), 74.4 (C-3), 65.2 (C-1), 57.0 (OMe). **HR-EI(+)-MS** berechnet für $[\text{C}_7\text{H}_8\text{O}]^+$: $m/z = 108.0575$, gefunden: $m/z = 108.0670$. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Cl}_4\text{Ru}_2$ (560.22 g/mol): berechnet (gefunden): C: 30.02% (24.67%), H: 2.88% (2.67%), N: 0.00% (0.71%). **IR** $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3067$ (w), 2954 (w), 2834 (w), 1709 (w), 1524 (s), 1498 (m), 1458 (m), 1260 (vs), 1152 (m), 1048 (w), 1009 (m), 984 (m), 875 (w), 841 (m), 784 (m), 647 (s), 616 (w), 566 (m), 475 (w), 430 (w).

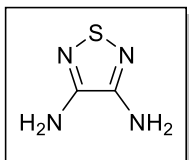
5.4.1.5 Darstellung von $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ (**74**)^[179]



Unter Luftatmosphäre wurde PdCl_2 (2.00 g, 11.3 mmol) in MeCN (40 mL) suspendiert und für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Farbe des Gemischs änderte sich dabei von schwarz nach gelb-orange. Der Feststoff wurde anschließend mittels Filtration abgetrennt und das Filtrat nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum aus einem Gemisch von MeCN, DCM und *n*-Hexan (20 mL/30 mL/10 mL) umkristallisiert. Die Verbindung $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ (**74**) wurde nach Trocknen im Feinvakuum als gelbes Pulver (2.40 g, 9.23 mmol, 82%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 300.2 MHz): δ / ppm = 2.07 (s, 6 H, Me). **$^{13}\text{C-NMR}$** (DMSO- d_6 , 75.5 MHz): δ / ppm = 1.08 (Me-CN), 117.9 (Me-CN). **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Pd}$ (259.43 g/mol): berechnet (gefunden): C: 18.52% (18.55%), H: 2.33% (2.35%), N: 10.80% (10.84%). **IR** $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2982 (w), 2922 (m), 2333 (m), 2302 (m), 1401 (m), 1352 (m), 1018 (s), 445 (m), 409 (m).

5.4.1.6 Darstellung von 3,4-Diamino-1,2,5-Thiadiazol (97)^[295]

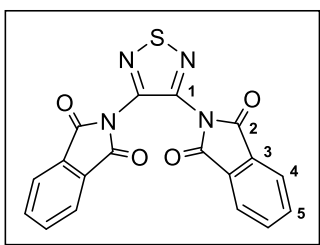


In einen MONEL-Zylinder (200 mL Volumen) mit Magnetrührstab wurde 3,4-Dibrom-1,2,5-Thiadiazol (4.40 mg, 0.28 mmol, 1.0 eq) vorgelegt und über einen Rechen wasserfreier Ammoniak (75.1 g, 4.40 mmol, 15.5 eq) einkondensiert. Das Gemisch wurde im Wasserbad bei 60 °C für 16 Stunden gerührt. Der gesamte Zylinder wurde daraufhin auf –70 °C gekühlt, und der Inhalt in ein ebenfalls auf diese Temperatur gekühltes Becherglas gegossen.

Der Inhalt des Becherglases wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, sodass der Ammoniak entweichen konnte. Zum Rückstand wurde Wasser (500 mL) hinzugegeben und das Gemisch bei 90 °C für 20 Minuten gerührt. Die erhaltene Suspension wurde filtriert und der Feststoff mit weiteren Mengen an Wasser (200 mL) extrahiert. Das beige Filtrat wurde einige Male mit Et_2O (8 · 500 mL) extrahiert, im Feinvakuum eingengt, über K_2CO_3 getrocknet und schließlich vollständig im Feinvakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Auf diese Weise konnten 3.97 g eines beigen Feststoffs erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 300.2 MHz): δ / ppm = 5.07 (bs, NH_2). **$^{13}\text{C-NMR}$** (THF- d_8 , 75.5 MHz): δ / ppm = 149.5 (C=N). **HR-EI(+)-MS** berechnet für $[\text{M}]^+$: m/z = 116.0157, gefunden: m/z = 116.0145. **IR** $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 1791 (w), 1724 (s), 1606 (w), 1489 (m), 1363 (s), 1289 (m), 1215 (w), 1177 (w), 1114 (m), 1069 (m), 963 (w), 884 (m), 853 (m), 708 (vs), 661 (m), 551 (m).

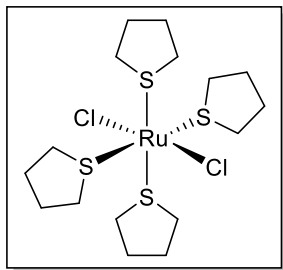
5.4.1.7 Darstellung von 3,4-Diphthalimid-1,2,5-Thiadiazol (111)^[322]



Kalium-Phthalimid (7.00 g, 47.6 mmol, 2.0 eq) wurde in absolutiertem DMF (60 mL) vorgelegt, mit 3,4-Dichloro-1,2,3-Thiadiazol (3.69 g, 23.8 mmol, 1.0 eq) versetzt und für 5 Stunden unter Rückflussbedingungen erhitzt. Nach Abkühlen des Gemischs auf Raumtemperatur wurde Wasser (60 mL) hinzugegeben und der ausgefallene gelbe Feststoff mittels Filtration abgetrennt, im Feinvakuum getrocknet und aus Aceton umkristallisiert. Die Zielverbindung **111**

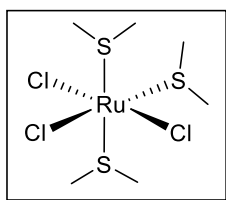
wurde als farbloser Feststoff (1.74 g, 4.62 mmol, 19%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 300.2 MHz): δ / ppm = 7.59 (m, H_{Ar}). **$^{13}\text{C-NMR}$** (DMSO- d_6 , 75.5 MHz): δ / ppm = 164.5 (C-2), 141.7 (C-1), 135.6 (C-5), 130.7 (C-3), 124.3 (C-4). **HR-ESI(+)-MS** berechnet für $[\text{M}+\text{Na}]^+$: m/z = 399.0158, gefunden: m/z = 399.0160. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4$ (376.35 g/mol): berechnet (gefunden): C: 57.45% (56.74%), H: 2.14% (2.12%), N: 14.89% (14.74%), S: 8.52% (8.51%).

5.4.1.8 Darstellung von $[\text{RuCl}_2(\text{tht})_4]$ (**112**)^[323]

In einen Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (10.0 g) vorgelegt und in Ethanol (80 mL) aufgenommen. Über ein Septum wurde Tetrahydrothiophen (25.0 g, 284 mmol, 25 mL) hinzugegeben und das Gemisch unter Rückflussbedingungen erhitzt. Nach einer Stunde wurden Formaldehyd (50 mL) und Triethylamin (35 mL) hinzugegeben und anschließend weitere drei Stunden unter Rückflussbedingungen gerührt. Dabei war nach kurzer Zeit das Ausfallen eines orangenen Feststoffs zu beobachten. Die Suspension wurde filtriert und der Feststoff wiederholt mit Ethanol gewaschen. $[\text{RuCl}_2(\text{tht})_4]$ (**112**) konnte nach dem Trocknen im Feinvakuum als orangener Feststoff (17.9 g, 34.2 mmol) erhalten werden.

^1H -NMR (CDCl_3 , 300.2 MHz): δ / ppm = 3.05 (m, 16 H, THT), 2.09 (m, 16 H, THT). **^{13}C -NMR** (CDCl_3 , 75.5 MHz): δ / ppm = 35.3 (THT), 30.7 (THT). **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{S}_4\text{Ru}$ (524.64 g/mol): berechnet (gefunden): C: 36.63% (36.39%), H: 6.15% (5.72%), N: 0.00% (0.14%).

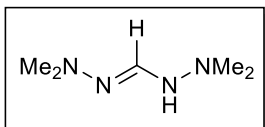
5.4.1.9 Darstellung von $[\text{RuCl}_3(\text{SMe}_2)_3]$ (**113**)^[65]

$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (9.00 g) wurde in einem Rundkolben mit Rückflusskühler und Druckausgleich in DMSO (40 mL) vorgelegt, mit HCl (konz.) (180 mL) versetzt und anschließend für drei Stunden bei 130 °C gerührt. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur viel bereits ein roter Feststoff aus, welcher über Nacht weiter ausfiel und mittels Filtration abgetrennt wurde. Das Filtrat wurde auf wenige Milliliter eingeeengt und der Rückstand erneut in DMSO (15 mL) aufgenommen, mit HCl (konz.) (100 mL) versetzt und für fünf Stunden bei 130 °C gerührt. Beim Abkühlen der Reaktionslösung fiel weiterer Feststoff aus, welcher erneut mittels Filtration abgetrennt wurde. Die erhaltenen Feststoffe wurden vereint und im Feinvakuum getrocknet. Die Zielverbindung (**113**) konnte mittels Säulenchromatographie (Kieselgel/DCM) als roter Feststoff (5.62 g, 14.3 mmol) isoliert werden.

^1H -NMR (CDCl_3 , 300.2 MHz): δ / ppm = -10.60 (bs, 6 H, äquatoriale SMe_2), -21.12 (bs, 12 H, axiale SMe_2). **DC** (Kieselgel, DCM): R_f = 0.16. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{S}_3\text{Ru}$ (393.81 g/mol): berechnet (gefunden): C: 18.30% (18.30%), H: 4.61% (4.58%), N: 0.00% (0.00%), S: 24.42% (24.54%).

5.4.2 Hydrazinbasierte Liganden zur Darstellung flüchtiger Metallkomplexe

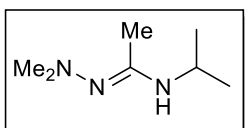
5.4.2.1 Darstellung von *N,N'*-Bis(dimethylamino)-formamidinat (Hbdfm) (**2**)



In einen Zweihalskolben mit einem Rückschlagventil nach STUTZ wurden $\text{NMe}_3 \cdot \text{HCl}$ (354 mg, 3.70 mmol, 0.1 eq) und *s*-Triazin (3.00 g, 37.0 mmol, 1.0 eq) eingewogen. Über ein Septum wurde unter kräftigem Rühren *N,N*-Dimethylhydrazin (22.4 g, 0.37 mol, 10.0 eq) zugegeben und das Gemisch für einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Dabei wurde zu Beginn, zum Austreiben des entstehenden Ammoniaks, für mehrere Stunden kontinuierlich Inertgas durch den Kolben geleitet. Nach Zugabe von THF (20 mL) wurde der ausgefallene Feststoff mittels Filtration abgetrennt und der Filterkuchen anschließend mit THF (5 mL) extrahiert. Aufgrund der Flüchtigkeit des Liganden wurde das Filtrat zunächst bei 0 °C im Feinvakuum so lange vom Lösungsmittel befreit, bis ein öliges Rückstand erhalten wurde. Nach mehrmaligem Gefriertrocknen konnte Hbdfm (**2**) als farbloser Feststoff (9.08 g, 69.7 mmol, 63%) erhalten werden.

^1H -NMR (C_6D_6 , 300.2 MHz): δ / ppm = 2.10 (s, 6 H, NMe_2), 2.41 (s, 6 H, NMe_2), 5.99 (s, 1 H, NH), 7.26 (s, 1 H, CH). **^{13}C -NMR** (C_6D_6 , 75.5 MHz): δ / ppm = 47.2 (NMe_2), 48.7 (NMe_2), 151.7 (CH). **HR-ESI(+)-MS** berechnet für $[\text{M}+\text{H}]^+$: m/z = 131.1291, gefunden: m/z = 131.1290. **IR** $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2982 (w), 2948 (m), 2894 (m), 2819 (m), 2774 (w), 1698 (w), 1641 (vs), 1466 (w), 1449 (w), 1304 (w), 1155 (m), 1015 (m), 961 (m), 899 (m), 806 (w), 682 (m), 448 (m).

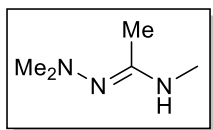
5.4.2.2 Darstellung von *N*-Dimethylamino-*N'*-*iso*-propylacetamidinat (Hdapa) (**3**)^[79]



Isopropylacetamid (11.1 g, 109 mmol, 1.0 eq) wurde mit Dimethylsulfat (13.8 g, 109 mmol, 1.0 eq) versetzt und für 24 Stunden bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gemisch mit Diethylether (3 · 10 mL) gewaschen und anschließend mehrfach gefriergetrocknet. Das Zwischenprodukt wurde in *iso*-Propanol (40 mL) gelöst und über einen Tropftrichter mit einer Lösung von Triethylamin (16.7 mL, 120 mmol, 1.1 eq) und *N,N*-Dimethylhydrazin (7.22 g, 120 mmol, 1.1 eq) in *iso*-Propanol (20 mL) versetzt und nach vollständiger Zugabe für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in DCM (50 mL) aufgenommen. Das Gemisch wurde mit einer wässrigen KOH-Lösung (6 M) versetzt und für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Phasen wurden daraufhin separiert und die wässrige Phase mit DCM extrahiert (3 · 15 mL). Die organischen Phasen wurden vereint, über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Die Zielverbindung Hdapa (**3**) konnte mittels Unterdruckdestillation bei 5 mbar und 40 °C als farblose Flüssigkeit (4.43 g, 30.9 mmol, 28%) isoliert werden.

^1H -NMR (CDCl_3 , 300.2 MHz): δ / ppm = 0.76 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.4 Hz, 6 H, ^iPr), 1.72 (s, 3 H, Me), 2.46 (s, 6 H, NMe_2), 3.07 (sept, 1 H, ^iPr), 5.91 (s, 1 H, NH). **HR-ESI(+)-MS** berechnet für $[\text{M}+\text{H}]^+$: m/z = 144.1495, gefunden: m/z = 144.1496.

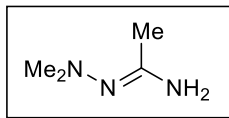
5.4.2.3 Darstellung von *N*-Dimethylamino-*N'*-methylacetamidinat (**Hdama**) (**4**)^[79]



N-Methylacetamid (11.3 g, 155 mmol, 1.0 eq) wurde mit Dimethylsulfat (19.5 g, 155 mmol, 1.0 eq) versetzt und für 24 Stunden bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gemisch mit Diethylether (3 · 10 mL) gewaschen und mehrfach gefriergetrocknet. Das Zwischenprodukt wurde in Methanol (40 mL) gelöst und über einen Tropftrichter mit Triethylamin (21.5 mL, 155 mmol, 1.0 eq) und *N,N*-Dimethylhydrazin (9.32 g, 155 mmol, 1.0 eq) in Methanol (20 mL) versetzt und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden anschließend im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in DCM (100 mL) aufgenommen. Das Gemisch wurde mit einer wässrigen KOH-Lösung (3 M) versetzt und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Phasen wurden daraufhin separiert und die wässrige Phase mit DCM extrahiert (3 · 50 mL). Die organischen Phasen wurden vereint, über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Die Zielverbindung Hdama (**4**) konnte mittels Unterdruckdestillation bei 44 mbar und 80 °C als farblose Flüssigkeit (5.29 g, 45.9 mmol, 30%) isoliert werden.

¹H-NMR (CDCl₃, 300.2 MHz): δ / ppm = 1.93 (s, 3 H, CMe), 2.46 (s, 6 H, NMe₂), 2.82 (d, ³J_{HH} = 5.4 Hz, 3 H, NMe), 5.94 (bs, 1 H, NH). **HR-ESI(+)-MS** berechnet für [M+H]⁺: m/z = 116.1182, gefunden: m/z = 116.1182.

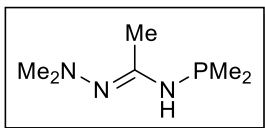
5.4.2.4 Darstellung von *N*-Dimethylaminoacetamidrazon (**H₂mdma**) (**6**)



Acetimidooesterhydrochlorid (45.3 g, 366 mmol, 1.0 eq) wurde in *n*-Hexan (200 mL) suspendiert und mit Triethylamin (37.0 g/50.7 mL, 366 mmol, 1.0 eq) versetzt. Das Gemisch wurde unter starkem Rühren für 3 Stunden unter Rückflussbedingungen erhitzt und anschließend heiß filtriert. *N,N*-Dimethylhydrazin (24.2 g/31.1 mL, 403 mmol, 1.1 eq) wurde unmittelbar zum Filtrat hinzugegeben und das Gemisch für 7 Tage unter Rückflussbedingungen erhitzt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum wurde H₂mdma (**6**) als farbloser Feststoff (8.47 g, 83.7 mmol, 23%) erhalten. Dieser kann durch Sublimation (30 °C/1 · 10⁻² mbar) weiter aufgereinigt werden.

¹H-NMR (C₆D₆, 300.2 MHz): δ / ppm = 4.25 (bs, 2 H, NH₂), 2.44 (s, 6 H, NMe₂), 1.51 (s, 3 H, Me). **¹H-NMR** (DMSO-*d*₆, 300.2 MHz): δ / ppm = 5.77 (bs, 2 H, NH₂), 2.21 (s, 6 H, NMe₂), 1.63 (s, 3H, Me). **¹³C-NMR** (C₆D₆, 75.5 MHz): δ / ppm = 155.9 (C_q), 46.9 (NMe₂), 19.2 (Me). **¹³C-NMR** (DMSO-*d*₆, 75.5 MHz): δ / ppm = 155.5 (C_q), 46.5 (NMe₂), 19.9 (Me). **HR-ESI(+)-MS** berechnet für [M+H]⁺: m/z = 102.1031, gefunden: m/z = 102.1026. **Elementaranalyse** berechnet für C₄H₁₁N₃ (101.15 g/mol): berechnet (gefunden): C: 47.50% (47.04%), H: 10.96% (10.56%), N: 41.54% (41.11%). **IR** $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3314 (bs), 3137 (bs), 2975 (w), 2944 (w), 2851 (w), 2815 (w), 2771 (w), 1641 (m), 1614 (m), 1466 (w), 1395 (m), 1306 (m), 1233 (vs), 1154 (s), 1018 (w), 979 (m), 849 (w), 806 (w), 744 (w), 640 (w), 613 (m), 512 (m), 468 (m), 435 (m).

5.4.2.5 Darstellung von *N*-Dimethylamino-*N'*-dimethylphosphinoamidrazon (**Hdmdpa**) (**7**)

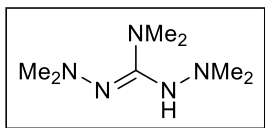


Der Ligand **H2mdma** (**6**) (510 mg, 5.00 mmol, 1.0 eq) wurde in einem Stickstoff-Zweihalskolben vorgelegt und mittels Gefriertrocknung entgast. Anschließend wurde Toluol (25 mL), sowie Triethylamin (511 mg/0.70 mL, 5.05 mmol, 1.01 eq) hinzugegeben und über einen Tropftrichter langsam eine Lösung von **Me2PCl** (**11**) (1.76 M in Toluol, 2.8 mL, 5.00 mmol, 1.0 eq) in Toluol (10 mL) dem Gemisch zugeführt. Die Reaktionslösung wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

³¹P-NMR (C₆D₆, 121.2 MHz): δ / ppm = -58.5 (m, PMe₂). **HR-ESI(+)-MS** berechnet für [M+H]⁺: m/z = 162.1082, gefunden: m/z = 162.1155.

*Die Aufarbeitung und Isolierung der Zielverbindung kann durch fraktionierte Destillation erzielt werden. Dabei wurde zunächst das Lösungsmittel im Unterdruck entfernt und anschließend der Ligand isoliert. Aufgrund der extremen Luftempfindlichkeit ist diese Prozedur aber nicht empfehlenswert. Die Reaktionslösung wurde daher direkt zum Kaliumsalz **K(dmdpa)** (**12**) (siehe unten) umgesetzt.*

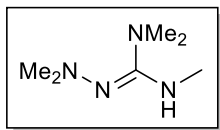
5.4.2.6 Darstellung von *N,N'*-Bisdimethylamino-*N''*-dimethylguanidin (**Hbdmg**) (**8**)



Unter Schutzgasbedingungen wurde Dichlormethyldimethyliminiumchlorid (5.00 g, 30.8 mmol, 1.0 eq) in Toluol (50 mL) vorgelegt und auf -10 °C gekühlt. Über einen Tropftrichter wurde der Reaktionslösung ein Gemisch aus *N,N*-Dimethylhydrazin (5.14 mL, 67.6 mmol, 2.2 eq) in Triethylamin (15 mL) zugeführt. Nach beendeter Zugabe wurde weitere fünf Stunden bei -10 °C gerührt. Das Gemisch konnte sich daraufhin über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Die Lösung wurde mit einer wässrigen KOH-Lösung (2 M, 50 mL) gewaschen und das Rohprodukt aus der wässrigen Phase mit Toluol (3 · 10 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Daraufhin wurde zunächst das Lösungsmittel im Feinvakuum (50 mbar, 30 °C) entfernt und anschließend **Hbdmg** (**8**) mittels Destillation (5 · 10⁻¹ mbar, 60 °C) als farblose Flüssigkeit (4.64 g, 26.8 mmol, 87%) isoliert.

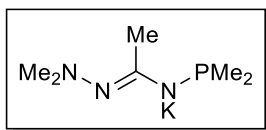
¹H-NMR (C₆D₆, 300.2 MHz): δ / ppm = 6.86 (bs, 1 H, NH), 2.80 (s, 6 H, CNMe₂), 2.43 (s, 6 H, NHNMe₂), 2.23 (s, 6 H, N-NMe₂). **¹³C-NMR** (C₆D₆, 75.5 MHz): δ / ppm = 161.7 (C_q), 48.8 (NHNMe₂), 47.9 (N-NMe₂), 38.9 (CNMe₂). **HR-ESI(+)-MS** berechnet für [M+H]⁺: m/z = 174.1713, gefunden: m/z = 174.1713.

Elementaranalyse berechnet für C₇H₁₉N₅ (173.26 g/mol): berechnet (gefunden): C: 48.53% (48.27%), H: 11.05% (10.98%), N: 40.42% (40.73%). **IR** $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3163 (w), 2977 (m), 2944 (m), 2852 (m), 2816 (m), 2769 (m), 1603 (vs), 1490 (m), 1465 (m), 1397 (s), 1237 (w), 1203 (w), 1154 (s), 1091 (w), 1060 (m), 1012 (s), 971 (m), 913 (m), 817 (m), 627 (m), 456 (w), 408 (w).

5.4.2.7 Darstellung von *N*-Dimethylamino-*N'*,*N''*-trimethylguanidin (**Hdatg**) (**9**)

In einem Stickstoffkolben wurde Trimethylthioharnstoff (11.9 g, 100 mmol, 1.0 eq) in DCM gelöst und auf 0 °C gekühlt. Nach beendeter Zugabe von Methyljodid (6.4 mL, 103 mmol, 1.03 eq) wurde das Eisbad entfernt und das Reaktionsgemisch für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Feinvakuum entfernt und das erhaltene gelbe Öl mittels Gefriertrocknen von verbliebenem Lösungsmittel befreit. Der erhaltene Feststoff wurde in THF (10 mL) aufgeschlämmt, für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und erneut im Feinvakuum bis zur Trockene eingedampft. Der schwach gelbe Feststoff wurde in Acetonitril (15 mL) gelöst und mit *N,N*-Dimethylhydrazin (8.5 mL, 112 mmol, 1.1 eq) versetzt, wobei das entstehende Gas mit durchgeleitetem Stickstoff zusätzlich ausgetrieben wurde. Die farblose Reaktionslösung wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend für vier Stunden auf 40 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt und der hochviskose Rückstand mehrmals gefriergetrocknet. Anschließend wurde das zurückgebliebene Öl in einer wässrigen KOH-Lösung (2 M, 20 mL) aufgenommen und für 30 Minuten darin gerührt. Nach Zugabe von DCM (20 mL) wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase mit weiteren Mengen an DCM (3 · 15 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über MgSO₄ getrocknet und zunächst das Lösungsmittel bei Normaldruck und 40 °C entfernt. Der Ligand **Hdatg** (**9**) konnte mittels Destillation (VIGREUX-Kolonnen, 35 mbar/71 °C) als farblose Flüssigkeit (5.64 g, 39 mmol, 39%) isoliert werden.

¹H-NMR (C₆D₆, 300.2 MHz): δ / ppm = 5.71 (s, 1 H, NH), 2.54 (s, 6 H, NMe₂), 2.43 (s, 6 H, NMe₂), 2.38 (d, ³J_{HH} = 5.71 Hz, 3 H, NMe). **¹³C-NMR** (C₆D₆, 75.5 MHz): δ / ppm = 164.6 (C_q), 48.4 (NMe₂), 39.4 (NMe₂), 30.9 (NMe). **HR-ESI(+)-MS** berechnet für [M+H]⁺: m/z = 145.1448, gefunden: m/z = 145.1447. **Elementaranalyse** berechnet für C₆H₁₆N₄ (144.22 g/mol): berechnet (gefunden): C: 49.97% (49.36%), H: 11.18% (11.01%), N: 38.85% (38.17%). **IR** $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3309 (w), 2973 (w), 2941 (m), 2851 (m), 2814 (w), 2767 (w), 1608 (vs), 1489 (s), 1462 (m), 1378 (s), 1249 (w), 1224 (w), 1157 (m), 1079 (m), 1057 (w), 1016 (w), 995 (m), 958 (m), 776 (m), 717 (w), 587 (s), 542 (w), 447 (w), 416 (w).

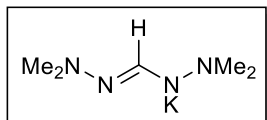
5.4.2.8 Darstellung von **K(dmdpa)** (**12**)

Die nicht weiter aufgearbeitete Reaktionslösung aus der Darstellung des protonierten Liganden **Hdmdpa** (**7**) wurde in einen Tropftrichter überführt und langsam zu einer Lösung von KHMDS (äquimolar zur theoretisch maximalen Ausbeute von **7**) in Toluol (60 mL) gegeben. Während der Zugabe konnte das Ausfallen eines farblosen Feststoffes beobachtet werden. Nach Rühren des Gemischs für 16 Stunden bei Raumtemperatur wurde der entstandene Feststoff mittels Filtration abgetrennt und mit Toluol (20 mL), sowie *n*-Hexan (20 mL) gewaschen und abschließend im Feinvakuum getrocknet. **K(dmdpa)** (**12**) wurde quantitativ als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (THF-*d*₈, 300.2 MHz): δ / ppm = 2.31 (s, 6 H, NMe₂), 2.19 (s, 3 H, Me), 0.86 (d, ²J_{HP} = 4.4 Hz, 6 H, PMe₂). **¹³C-NMR** (THF-*d*₈, 75.5 MHz): δ / ppm = 49.6 (NMe₂), 47.1 (Me), 23.5 (d, ¹J_{CP} = 16.9 Hz, PMe₂). **³¹P-NMR** (THF-*d*₈, 121.2 MHz): δ / ppm = 18.7 (d, ²J_{PH} = 24.4 Hz, PMe₂). **Elementaranalyse** berechnet für

$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3\text{PK}$ (199.28 g/mol): berechnet (gefunden): C: 36.16% (35.29%), H: 7.59% (7.25%), N: 21.09% (17.81%). **IR** $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2937 (m), 2887 (w), 2840 (w), 2804 (w), 2762 (w), 2051 (w), 1502 (s), 1419 (s), 1360 (m), 1322 (m), 1282 (m), 1238 (m), 1195 (m), 1158 (m), 1075 (s), 1008 (m), 933 (m), 879 (s), 846 (m), 815 (vs), 753 (m), 725 (s), 695 (m), 655 (s), 590 (m), 566 (w), 474 (w).

5.4.2.9 Darstellung von K(bdmf) (16)

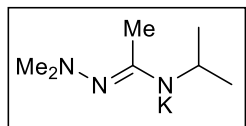


Es wurde KHMDs (3.06 g, 15.4 mmol, 1.0 eq) in Toluol (150 mL) bei Raumtemperatur vorgelegt und unter Rühren mit Hbdmf (**2**) (2.00 g, 15.4 mmol, 1.0 eq) in Toluol (15 mL) versetzt. Das Gemisch wurde über 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei das Ausfallen eines farblosen Feststoffes zu beobachten war. Dieser wurde mittels Filtration über eine G4-Fritte abgetrennt und mit Toluol ($3 \cdot 5$ mL), sowie *n*-Hexan ($3 \cdot 5$ mL) gewaschen. Nach Trocknen im Feinvakuum konnte K(bdmf) (**16**) als farbloses Pulver (2.12 g, 12.6 mmol, 82 %) isoliert werden.

Die Resonanz für das quartäre Kohlenstoffatom konnte im ^{13}C -NMR-Experiment nicht detektiert werden.

^1H -NMR (THF- d_8 , 300.2 MHz): δ / ppm = 2.28 (s, 12 H, Me), 7.90 (bs, 1 H, CH). **^{13}C -NMR** (THF- d_8 , 75.5 MHz): δ / ppm = 49.9 (Me). **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}_4\text{K}$ (168.29 g/mol): berechnet (gefunden): C: 35.69% (34.22%), H: 7.79% (7.27%), N: 33.29% (32.18%). **IR** $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2933 (w), 2840 (w), 2803 (w), 2757 (w), 2206 (w), 2160 (m), 2087 (w), 2051 (w), 2028 (m), 1980 (m), 1546 (s), 2523 (s), 2446 (w), 1248 (m), 1156 (m), 2011 (m), 1196 (w), 971 (m), 948 (m), 794 (w), 700 (w), 662 (w), 600 (w), 577 (w), 513 (w), 463 (m), 420 (w).

5.4.2.10 Darstellung von K(dapa) (17)

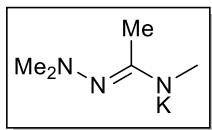


KHMDs (6.21 g, 30.9 mmol, 1.0 eq) wurde in Toluol (60 mL) gelöst, mit Hdapa (**3**) (4.43 g, 30.9 mmol, 1.0 eq) versetzt und das Gemisch für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei das Ausfallen eines farblosen Feststoffes beobachtet wurde. Dieser wurde mittels Filtration abgetrennt und mit Toluol (10 mL), sowie *n*-Hexan (10 mL) gewaschen. Nach Trocknung im Feinvakuum wurde K(dapa) (**17**) als farbloser Feststoff (4.98 g, 27.5 mmol, 89%) erhalten.

Ein ^{13}C -NMR-Spektrum konnte aufgrund der schlechten Löslichkeitseigenschaften der Verbindung nicht erhalten werden.

^1H -NMR (DMSO- d_6 , 300.2 MHz): δ / ppm = 3.59 (sept, 1 H, N⁺Pr), 2.10 (s, 6 H, NMe₂), 1.59 (s, 3 H, Me), 0.85 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.1 Hz, 6 H, N⁺Pr). **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_3\text{K}$ (181.10 g/mol): berechnet (gefunden): C: 46.37% (45.42%), H: 8.89% (8.22%), N: 23.17% (20.59%).

5.4.2.11 Darstellung von K(dama) (18)

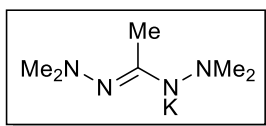


KHMDS (9.16 g, 45.9 mmol, 1.0 eq) wurde in Toluol gelöst und mit Hdapa (**3**) (5.29 g, 45.9 mmol, 1.0 eq) versetzt und das Gemisch für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die entstandene Suspension filtriert und der Feststoff mit Toluol (15 mL), sowie *n*Hexan (20 mL) gewaschen. Nach Trocknung im Feinvakuum konnte K(dama) (**18**) als farbloser Feststoff (6.67 g, 43.5 mmol, 95%) erhalten werden.

Ein ^{13}C -NMR-Spektrum konnte aufgrund der schlechten Löslichkeitseigenschaften der Verbindung nicht erhalten werden.

^1H -NMR (DMSO- d_6 , 300.2 MHz): δ / ppm = 2.37 (s, 3 H, NMe), 2.16 (s, 6 H, NMe₂), 1.59 (s, 3 H, CMe).

5.4.2.12 Darstellung von K(bdma) (19)

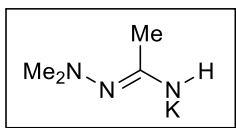


KHMDS (2.04 g, 10.3 mmol, 1.0 eq) wurde in Toluol (50 mL) gelöst und bei Raumtemperatur tropfenweise mit Hbdma (**5**) (1.48 g, 10.3 mmol, 1.0 eq) versetzt. Nach wenigen Minuten konnte die Bildung eines farblosen Niederschlags beobachtet werden. Die entstehende Suspension wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Der erhaltene Feststoff wurde mit Toluol (20 mL), sowie *n*Hexan (20 mL) gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Die Verbindung K(bdma) (**19**) konnte als farbloses Pulver (1.76 g, 9.65 mmol, 94%) erhalten werden.

Im ^1H -NMR-Spektrum überlagern beide angegebenen Signale, eine Grundlinientrennung ist nicht möglich.

^1H -NMR (THF- d_8 , 300.2 MHz): δ / ppm = 2.31 (s, Me), 2.21 (s, NMe₂). ^{13}C -NMR (THF- d_8 , 75.5 MHz): δ / ppm = 166.4 (C_q), 50.5 (NMe₂), 47.8 (Me). **Elementaranalyse** berechnet für C₆H₁₅N₄K (182.31 g/mol): berechnet (gefunden): C: 39.53% (37.60%), H: 8.29% (7.78%), N: 30.73% (28.45%).

5.4.2.13 Darstellung von K(Hmdma) (20)



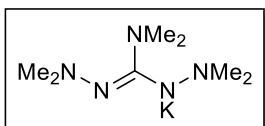
KHMDS (4.00 g, 20.1 mmol, 1.0 eq) wurde in Toluol (40 mL) vorgelegt und mit einer Suspension von H₂mdma (**6**) (2.03 g, 20.1 mmol, 1.0 eq) in Toluol (15 mL) versetzt. Das Gemisch wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und die Suspension mittels einer G4-Fritte filtriert. Der Feststoff wurde mit Toluol (20 mL) und *n*Hexan (20 mL) gewaschen und abschließend im Feinvakuum getrocknet. K(Hdama) (**20**) wurde als farbloses Pulver (2.64 g, 18.9 mmol, 94%) erhalten.

Ein Signal für das am Stickstoff gebundene Proton konnte aufgrund der Signalverbreiterung nicht detektiert werden.

^1H -NMR (DMSO- d_6 , 300.2 MHz): δ / ppm = 2.10 (s, 6 H, NMe₂), 1.29 (s, 3 H, NMe₂), 1.51 (s, 3 H, Me). ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 75.5 MHz): δ / ppm = 164.8 (C_q), 47.3 (NMe₂), 23.6 (Me). **Elementaranalyse** berechnet für C₄H₁₀N₃K (139.24 g/mol): berechnet (gefunden): C: 34.50% (31.77%), H: 7.24% (6.89%), N: 30.18%

(24.85%). **IR** $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2967 (w), 2937 (w), 2831 (w), 2789 (w), 2747 (w), 1514 (vs), 1446 (m), 1407 (m), 1192 (w), 1145 (w), 1081 (w), 1013 (w), 967 (m), 915 (w), 822 (m), 633 (w), 596 (w), 453 (w).

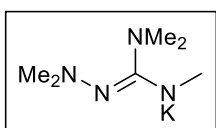
5.4.2.14 Darstellung von K(bdmg) (21)



KHMDS (2.30 g, 11.5 mmol, 1.0 eq) wurde in Toluol (30 mL) vorgelegt und bei Raumtemperatur tropfenweise mit Hbdmg (**8**) (2.00 g, 11.5 mmol, 1.0 eq) versetzt. Nach wenigen Minuten konnte die Bildung eines farblosen Niederschlags beobachtet werden. Die entstehende Suspension wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Der erhaltene Feststoff wurde mit Toluol (2 · 10 mL), sowie *n*-Hexan (2 · 10 mL) gewaschen und im Feinvakuum bei 80 °C getrocknet. Die Verbindung K(bdmg) (**21**) wurde als farbloses Pulver (2.37 g, 11.2 mmol, 97 %) erhalten.

¹H-NMR (THF-*d*₈, 300.2 MHz): δ / ppm = 2.65 (s, 6 H, NMe₂), 2.27 (s, 6 H, NMe₂), 2.22 (s, 6 H, NMe₂). **¹³C-NMR** (THF-*d*₈, 75.5 MHz): δ / ppm = 166.4 (C_q), 50.5 (NMe₂), 47.8 (NMe₂), 43.0 (NMe₂). **Elementaranalyse** berechnet für C₇H₁₈N₅K (211.35 g/mol): berechnet (gefunden): C: 39.78% (39.02%), H: 8.58% (8.30%), N: 33.14% (30.93%). **IR** $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2966 (w), 2932 (w), 2834 (w), 2797 (w), 2751 (w), 1498 (vs), 1471 (m), 1460 (m), 1341 (m), 1247 (w), 1200 (w), 1151 (w), 1023 (m), 1013 (m), 976 (m), 947 (w), 882 (w), 846 (w), 507 (w), 790 (w), 480 (w).

5.4.2.15 Darstellung von K(datg) (22)

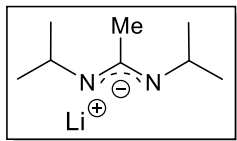


KHMDS (5.74 g, 28.8 mmol, 1.0 eq) wurde in Toluol (150 mL) vorgelegt und bei Raumtemperatur unter Rühren tropfenweise mit Hdatg (**9**) (4.15 g, 28.8 mmol, 1.0 eq) versetzt, wobei das Ausfallen eines weißen Niederschlags zu beobachten war. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über eine G4-Fritte filtriert. Der schwach braune Feststoff wurde mit Toluol (25 mL) und *n*-Hexan (25 mL) gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. K(datg) (**22**) wurde als blass grauer Feststoff (4.73 g, 25.9 mmol, 90%) erhalten.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300.2 MHz): δ / ppm = 2.87 (s, 9 H, NMe₂ und NMe), 2.76 (s, 6 H, NMe₂). **IR** $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2924 (m), 2828 (m), 2761 (m), 1525 (vs), 1392 (s), 1334 (s), 1243 (w), 1205 (w), 1156 (m), 1076 (s), 1003 (m), 949 (m), 848 (m), 634 (m), 503 (w), 451 (w), 410 (w).

5.4.3 Nicht hydrazinbasierte Liganden und deren Kaliumverbindungen zur Darstellung flüchtiger Metallkomplexe

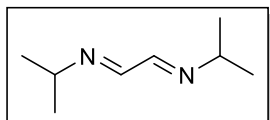
5.4.3.1 Darstellung von Li(bima) (**1**)^[76,324]



N,N'-Di-*iso*-propylcarbodiimid (4.20 g, 33.3 mmol, 1.0 eq) wurde in Et₂O (50.0 mL) vorgelegt und bei 0 °C tropfenweise mit MeLi (1.725 M in Et₂O, 1.60 mL, 33.3 mmol, 1.0 eq) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 Stunden gerührt, wobei es Raumtemperatur erreichen konnte. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum wurde der Rückstand mit *n*Hexan (2 · 20 mL) gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Li(bima) (**1**) wurde als farbloser Feststoff (3.62 g, 24.3 mmol, 73%) erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆, 300.2 MHz): δ / ppm = 3.42 (sept, 2 H, ^{*i*}Pr), 1.75 (s, 3 H, Me), 0.96 (d, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 12 H, ^{*i*}Pr). **¹³C-NMR** (C₆D₆, 75.5 MHz): δ / ppm = 168.6 (C_q), 47.6 (^{*i*}Pr), 27.3 (^{*i*}Pr), 10.4 (Me). **Elementaranalyse** berechnet für C₈H₁₇N₂Li (148.18 g/mol): berechnet (gefunden): C: 64.85% (63.20%), H: 11.56% (11.21%), N: 18.91% (18.46%). **IR** $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2958 (m), 2926 (m), 2861 (m), 1484 (vs), 1416 (s), 1373 (m), 1356 (m), 1332 (s), 1311 (s), 1170 (m), 1123 (m), 1047 (w), 1013 (m), 975 (w), 940 (w), 822 (w), 790 (w), 611 (w), 501 (m), 443 (w).

5.4.3.2 Darstellung von Glyoxal(bis-*iso*-propylimin) (^{*i*}PrDAD) (**23**)^[95]

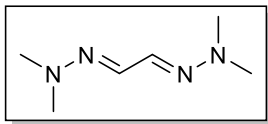


Isopropylamin (78.0 g/75 mL, 1.32 mol, 2.0 eq) wurde in DCM (50 mL) vorgelegt und bei 0 °C mit Glyoxal (ω = 40% in H₂O, 75.0 mL, 0.66 mol, 1.0 eq) versetzt. Das Gemisch wurde für 16 Stunden gerührt, wobei es Raumtemperatur erreichen konnte.

Die organische Phase wurde separiert und die wässrige Phase mit weiteren Mengen an DCM (3 · 20 mL) extrahiert. Die erhaltenen Extrakte wurden vereinigt und im Feinvakuum eingengt. Nach Lagerung der Lösung über Nacht bei 4 °C wurden farblose Kristalle erhalten, welche mittels Filtration abgetrennt mit Wasser gewaschen und abschließend im Feinvakuum getrocknet wurden. Die Verbindung ^{*i*}PrDAD (**23**) wurde als farbloser kristalliner Feststoff (55.5 g, 0.40 mmol, 60%) erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆, 300.2 MHz): δ / ppm = 7.95 (s, 2 H, CHCH), 3.15 (sept, 2 H, ^{*i*}Pr), (d, 12 H, ^{*i*}Pr). **¹³C-NMR** (C₆D₆, 75.5 MHz): δ / ppm = 159.7 (CHCH), 61.5 (^{*i*}Pr), 24.0 (^{*i*}Pr). **HR-ESI(+)-MS** berechnet für [M+H]⁺: m/z = 141.1386, gefunden: m/z = 141.1390. **Elementaranalyse** berechnet für C₈H₁₆N₂ (140.23 g/mol): berechnet (gefunden): C: 68.52% (65.44%), H: 11.50% (10.58%), N: 19.98% (18.95%). **IR** $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3241 (bs), 2968 (vs), 2929 (m), 2871 (m), 1663 (vs), 1615 (vs), 1540 (m), 1457 (m), 1378 (s), 1358 (s), 1287 (m), 1164 (m), 1134 (s), 948 (m), 929 (m), 829 (w), 829 (w), 754 (w), 581 (w), 454 (vs).

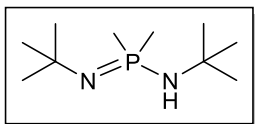
5.4.3.3 Darstellung von Glyoxal(bis-dimethylaminoimin) (^{NMe2}DAD) (24)^[97]



N,N-Dimethylhydrazin (51.7 g/100 mL, 1.32 mol, 2.0 eq) wurde in Methanol (250 mL) vorgelegt und bei 0 °C mit Glyoxal (ω = 40% in H₂O, 75.0 mL, 0.66 mol, 1.0 eq) versetzt. Die sich gelb färbende Lösung wurde für 17 Stunden gerührt, wobei sie sich auf Raumtemperatur erwärmen konnte. Nach Entfernen des Methanols im Feinvakuum wurde der wässrige Rückstand mit DCM (30 mL) versetzt und die Phasen separiert. Die wässrige Phase wurde dabei vier Mal mit DCM (je 20 mL) extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Der gelbe, viskose Rückstand wurde über Nacht bei 1 °C gelagert, wobei dieser gänzlich in einen gelben, kristallinen Feststoff (90.8 g, 638 mmol, 96%) überging. Dieser kann ferner mittels Destillation im Unterdruck (100 °C/ 1 · 10⁻² mbar) weiter aufgereinigt werden.

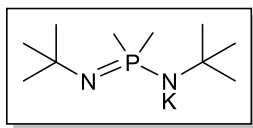
¹H-NMR (C₆D₆, 300.2 MHz): δ / ppm = 7.29 (s, 2 H, CHCH), 3.53 (s, 12 H, NMe₂). **¹H-NMR** (CDCl₃, 300.2 MHz): δ / ppm = 7.09 (s, 2 H, CHCH), 2.85 (s, 12 H, NMe₂). **¹³C-NMR** (C₆D₆, 75.5 MHz): δ / ppm = 134.8 (CHCH), 42.5 (NMe₂). **HR-ESI(+)-MS** berechnet für [M+H]⁺: m/z = 143.1291, gefunden: m/z = 143.1295. **Elementaranalyse** berechnet für C₆H₁₄N₄ (142.21 g/mol): berechnet (gefunden): C: 50.68% (49.96%), H: 9.92% (9.72%), N: 39.40% (39.86%). **IR** $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2988 (w), 2952 (w), 2854 (m), 2824 (m), 2784 (m), 1688 (w), 1549 (m), 1465 (m), 1442 (m), 1420 (m), 1259 (m), 1090 (m), 1009 (vs), 892 (m), 816 (m), 452 (w).

5.4.3.4 Darstellung von (*tert*-Butylamino)(*tert*-butylimino)dimethylphosphoran (Hbbmp) (25)^[98]



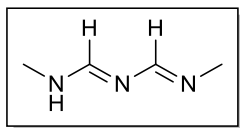
In einem Stickstoffkolben mit Druckausgleich wurden Bis(*tert*-butylamino)-dimethylphosphoniumiodid (8.02 g, 24.1 mmol, 1.0 eq) und NaNH₂ (1.00 g, 25.6 mmol, 1.06 eq) eingewogen und unter Rühren in THF (100 mL) aufgenommen. Das Gemisch wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend bei Normaldruck destillativ vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in Et₂O (20 mL) aufgenommen, filtriert und der Filterkuchen mit Et₂O (20 mL) extrahiert. Das Filtrat wurde bei Normaldruck destillativ vom Lösungsmittel befreit, wobei ein farbloser Feststoff als Rückstand erhalten wurde. Die Zielverbindung konnte abschließend mittels Sublimation (FV/70 °C) aus dem Rückstand als farbloser Feststoff 4.70 g, 23.0 mmol, 95%) erhalten werden.

¹H-NMR (C₆D₆, 300.2 MHz): δ / ppm = 1.51 (s, 9 H, *t*Bu), 1.18 (s, 3 H, PMe₂), 1.15 (s, 9 H, *t*Bu), 1.14 (s, 3 H, PMe₂). **¹³C-NMR** (C₆D₆, 75.5 MHz): δ / ppm = 35.9 (d, ²J_{CP} = 12.0 Hz, C(CH₃)₃), 32.4 (d, ³J_{CP} = 3.6 Hz, C(CH₃)₃), 22.0 (d, ¹J_{CP} = 85.1 Hz, PMe₂). **³¹P-{¹H}-NMR** (C₆D₆, 121.2 MHz): δ / ppm = -6.2 (s). **HR-EI(+)-MS** berechnet für [M+H]⁺: m/z = 204.1755, gefunden: m/z = 204.1758 m/z . **Elementaranalyse** berechnet für C₁₀H₂₅N₂P (204.30 g/mol): berechnet (gefunden): C: 58.79% (55.41%), H: 12.33% (11.36%), N: 13.71% (13.31%). **IR** $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3172 (bs), 2957 (m), 2919 (m), 2860 (w), 1474 (w), 1417 (w), 1386 (w), 1293 (m), 1237 (vs), 1200 (vs), 1162 (vs), 1032 (w), 1001 (vs), 920 (vs), 853 (vs), 812 (w), 732 (w), 709 (m), 655 (m), 512 (m), 478 (m), 427 (w).

5.4.3.5 Darstellung von K(bbmp) (**26**)

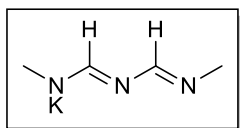
KHMDS (1.97 g, 9.89 mmol, 1.0 eq) wurde in Toluol (40 mL) vorgelegt und mit Hbbmp (**25**) (2.02 g, 9.89 mmol, 1.0 eq) versetzt. Das Gemisch wurde bei Raumtemperatur für 16 Stunden gerührt und die Suspension anschließend mit einer G4-Fritte filtriert. Der Feststoff wurde mit weiteren Mengen an Toluol (10 mL), sowie mit *n*-Hexan (15 mL) gewaschen und anschließend im Feinvakuum getrocknet. K(bbmp) (**26**) wurde als farbloser Feststoff (2.27 g, 9.40 mmol, 95%) erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆, 300.2 MHz): δ / ppm = 1.35 (s, 18 H, ^{*t*}Bu), 1.28 (d, ^{*2*}J_{HP} = 11.7 Hz, 12 H, PMe₂). **¹³C-NMR** (C₆D₆, 75.5 MHz): δ / ppm = 100.4 (C(CH₃)₃), 50.9 (d, ^{*3*}J_{CP} = 2.6 Hz, C(CH₃)₃), 35.8 (PMe₂). **³¹P-{¹H}-NMR** (C₆D₆, 121.2 MHz): δ / ppm = -0.20 (bs). **Elementaranalyse** berechnet für C₁₀H₂₄N₂PK (242.39 g/mol): berechnet (gefunden): C: 49.55% (46.95%), H: 9.98% (9.23%), N: 11.56% (11.37%). **IR** $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2950 (m), 2898 (w), 2856 (w), 1461 (w), 1348 (w), 1286 (w), 1203 (vs), 1135 (vs), 1016 (w), 911 (m), 896 (m), 818 (m), 723 (m), 672 (m), 510 (m), 482 (m).

5.4.3.6 Darstellung von *N*-Methyl-*N'*-(methylaminomethylen)formimidamid (Hmmaf) (**27**)

In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Gaseinleitungsrohr wurde Triazin (5.00 g, 61.7 mmol) in DCM (100 mL) vorgelegt und das Gemisch auf 40 °C erwärmt. Unter Rühren wurde trocknes, gasförmiges Methylamin über zwei Stunden eingeleitet. Die Reaktionslösung wurde anschließend im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit und der erhaltene Rückstand mehrfach gefriergetrocknet. Die gewünschte Zielverbindung **27** wurde aus dem Rohprodukt bei 70 °C im dynamischen Feinvakuum herauskondensiert und als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300.2 MHz): δ / ppm = 9.21 (s, 1 H, NH), 7.75 (s, 1 H, CH), 7.42 (s, 1 H, CH), 3.19 (s, 3 H, NHMe), 2.92 (s, 3 H, NMe). **¹³C-NMR** (CD₂Cl₂, 75.5 MHz): δ / ppm = 149.4 (CN), 78.1 (CN), 43.0 (NMe), 37.0 (NHMe). **HR-ESI(+)-MS** berechnet für [M+H]⁺: m/z = 100.0869, gefunden: m/z = 100.0868.

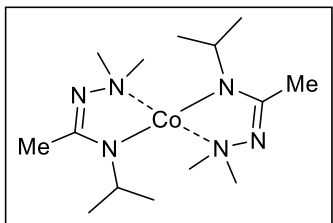
5.4.3.7 Darstellung von K(mmaf) (**28**)

KHMDS (110 mg, 1.11 mmol, 1.0 eq) wurde in Toluol (30 mL) vorgelegt und tropfenweise mit Hmmaf (**27**) (221 mg, 1.11 mmol, 1.0 eq) in Toluol (10 mL) versetzt. Das Gemisch wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das dabei ausfallende Produkt mittels einer G4-Fritte anschließend vom Reaktionsgemisch abgetrennt. Der Feststoff wurde mit Toluol (20 mL) und *n*-Hexan (20 mL) gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. K(mmaf) (**28**) konnte als blass grauer Feststoff (120 mg, 0.87 mmol, 78%) erhalten werden.

Elementaranalyse berechnet für C₄H₈N₃K (137.23 g/mol): berechnet (gefunden): C: 35.01% (35.13%), H: 5.88% (5.24%), N: 30.62% (29.54%). **IR** $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2883 (w), 2845 (w), 1769 (w), 2168 (w), 2112 (w), 1648 (w), 1554 (vs), 1405 (m), 1390 (m), 1280 (s), 1231 (m), 1125 (w), 1047 (w), 1033 (w), 1000 (w), 949 (w), 769 (w), 679 (w), 645 (w), 625 (w), 604 (w), 539 (w), 483 (w).

5.4.4 Flüchtige Cobalt-Komplexe

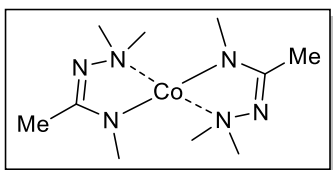
5.4.4.1 Darstellung von [Co(dapa)₂] (30)



K(dapa) (**17**) (300 mg, 1.42 mmol, 2.0 eq) und CoCl₂ (92.1 mg, 0.71 mmol, 1.0 eq) wurden in Toluol (20 mL) vorgelegt und bei 50 °C für drei Stunden gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum wurde der Rückstand in *n*Hexan (15 mL) aufgenommen und für weitere 30 Minuten gerührt. Anschließend wurde über CELITE® filtriert und der Filterkuchen mit *n*Hexan (15 mL) extrahiert. Nach Eintrocknen des Filtrates im Feinvakuum konnte mittels Sublimation (FV/50 °C) [Co(dapa)₂] (**30**) (163 mg, 0.47 mmol, 67%) als violetter Feststoff isoliert werden.

HR-EI(+)-MS berechnet für [M+H]⁺: $m/z = 343.2020$, gefunden: $m/z = 343.2024$. **Elementaranalyse** berechnet für C₁₄H₃₂N₆Co (343.39 g/mol): berechnet (gefunden): C: 48.97% (46.83%), H: 9.38% (8.97%), N: 24.47% (25.82%). **IR** $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3000 (w), 2990 (m), 2913 (m), 2873 (m), 2762 (w), 1522 (s), 1468 (m), 1445 (m), 1422 (s), 1381 (s), 1358 (m), 1340 (s), 1313 (m), 1261 (m), 1221 (w), 1178 (w), 1154 (s), 1119 (m), 1090 (m), 1046 (w), 1011 (w), 997 (m), 931 (m), 888 (m), 830 (m), 622 (s), 528 (m), 456 (w). **TGA** (T_S = 25 °C, T_E = 900 °C, 10 °C/min, m = 8.80 mg): Stufen: 1, T = 140.8 °C (3%-Abbau), T_{MA} = 227.7 °C, Gesamtmasseabbau: 8.44 mg (95.9%). **SDTA** (T_S = 25 °C, T_E = 900 °C, 10 °C/min, m = 8.80 mg): T_M(Onset) = 70.9 °C, T_M(max) = 74.0 °C (endotherm), T_D(Onset) = 225.9 °C, T_D(max) = 233.5 °C (exotherm). **Schmelzpunktbestimmung** (N₂, T_S = 25 °C, T_E = 450 °C, 5 °C/min) T_M = 72 °C. **RPD** (Rückstand aus TGA-Analyse): 2 $\theta_{\text{Lit}}^{[99]}$ /° (2 θ_{obs} /°): 44.22 (44.06), 51.52 (51.29), 75.86 (75.68), 92.23 (n. b.), 97.66 (n. b.) → Nachweis: elementares Cobalt.

5.4.4.2 Darstellung von [Co(dama)₂] (31)



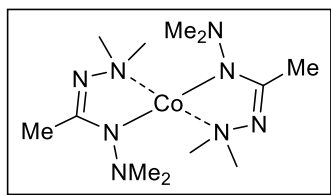
K(dama) (**18**) (1.00 g, 6.52 mmol, 2.0 eq) und CoCl₂ (423 mg, 3.26 mmol, 1.0 eq) wurden in Toluol (30 mL) vorgelegt und bei 40 °C für drei Stunden gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum wurde der Rückstand in *n*Hexan (15 mL) aufgenommen und für weitere 30 Minuten gerührt. Anschließend wurde über CELITE® filtriert und der Filterkuchen mit *n*Hexan (15 mL) extrahiert. Nach Eintrocknen des Filtrates im Feinvakuum konnte mittels Sublimation (FV/50 °C) [Co(dama)₂] (**31**) (524 mg, 1.83 mmol, 56%) als violetter Feststoff isoliert werden.

HR-EI(+)-MS berechnet für [M+H]⁺: $m/z = 287.1394$, gefunden: $m/z = 287.1410$. **Elementaranalyse** berechnet für C₁₀H₂₄N₆Co (287.28 g/mol): berechnet (gefunden): C: 41.81% (41.65%), H: 8.42% (8.55%), N: 29.25% (29.87%). **IR** $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2994 (w), 2945 (w), 2921 (w), 2868 (m), 2805 (w), 2790 (w), 2764 (w), 1540 (s), 1470 (m), 1447 (m), 1414 (s), 1393 (s), 1382 (s), 1339 (m), 1224 (m), 1177 (m), 1144 (m), 1127 (m), 1089 (s), 1072 (m), 1031 (m), 1005 (m), 982 (m), 948 (m), 935 (s), 862 (m), 845 (m), 640 (m), 624 (s), 551 (m), 519 (s), 455 (m). **TGA** (T_S = 25 °C, T_E = 900 °C, 10 °C/min, m = 8.50 mg): Stufen: 1, T = 130.8 °C

(3%-Abbau), $T_{MA} = 201.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1. Prozess), $T_{MA} = 295.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2. Prozess), $T_{MA} = 441.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3. Prozess), $T_{MA} = 565.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ (4. Prozess), Gesamtmasseabbau: 6.83 mg (80.4%). **SDTA** ($T_S = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_E = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $m = 8.50\text{ mg}$): $T_M(\text{Onset}) = 72.9\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_M(\text{max}) = 79.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ (endotherm), $T_D(\text{Onset}) = 186.8\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_D(\text{max}) = 205.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (exotherm). **Schmelzpunktbestimmung** (N_2 , $T_S = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_E = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$): $T_M = 77\text{ }^{\circ}\text{C}$. **RPD** (Rückstand aus TGA-Analyse) $2\theta_{\text{Lit}}^{[99]}/^{\circ}$ ($2\theta_{\text{obs}}/^{\circ}$): 44.22 (44.26), 51.53 (51.72), 75.87 (75.50), 92.23 (92.19), 97.66 (n. b.) \rightarrow Nachweis: elementares Cobalt.

5.4.4.3 Darstellung von $[\text{Co}(\text{bdma})_2]$ (**32**)^[80]

Diese Verbindung wurde in vorangegangenen Arbeiten von SCHORN erstmalig synthetisiert und beschrieben.^[80] Es erfolgten keine thermischen Untersuchungen, weswegen dieser Komplex für die vorliegende Arbeit reproduziert wurde und in diesem Kontext mit weiteren flüchtigen Cobalt-Komplexen diskutiert wird.

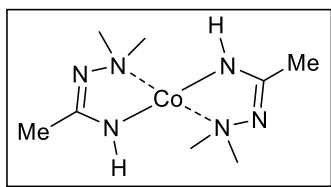


$\text{K}(\text{bdma})$ (**5**) (300 mg, 1.65 mmol, 2.0 eq) und CoCl_2 (107 mg, 0.82 mmol, 1.0 eq) wurden in Toluol (20 mL) vorgelegt und für 12 Stunden bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum wurde der Rückstand in *n*-Hexan (15 mL) aufgenommen und die erhaltene Suspension über CELITE® filtriert. Der Filterkuchen wurde mit *n*-Hexan (15 mL) extrahiert und das Filtrat anschließend im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit. $[\text{Co}(\text{bdma})_2]$ (**32**) konnte mittels Sublimation (FV/ $70\text{ }^{\circ}\text{C}$) aus dem Rückstand als violetter, kristalliner Feststoff (176 mg, 0.51 mmol, 62%) isoliert werden.

Die SDTA-Kurve fällt zwischen Schmelz- und Zersetzungspunkt stark endotherm ab, was auf einen Verdampfungsprozess in diesem Bereich schließen lässt.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{Co}$ (345.36 g/mol): berechnet (gefunden): C: 41.73% (40.85%), H: 8.76% (8.50%), N: 32.45% (31.15%). **TGA** ($T_S = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_E = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $m = 5.40\text{ mg}$): Stufen: 1, $T = 135.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3%-Abbau), $T_{MA} = 207.2\text{ }^{\circ}\text{C}$, Gesamtmasseabbau: 4.91 mg (91.0%). **SDTA** ($T_S = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_E = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $m = 5.40\text{ mg}$): $T_M(\text{Onset}) = 125.6\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_M(\text{max}) = 129.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ (endotherm), $T_D(\text{Onset}) = 154.9\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_D(\text{max}) = 208.6\text{ }^{\circ}\text{C}$. **Schmelzpunktbestimmung** (N_2 , $T_S = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_E = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$): $T_M = 127\text{ }^{\circ}\text{C}$. **RPD** (Rückstand aus TGA-Analyse): $2\theta_{\text{Lit}}^{[99]}/^{\circ}$ ($2\theta_{\text{obs}}/^{\circ}$): 44.22 (44.21), 51.52 (51.41), 75.86 (75.83), 92.23 (92.18), 97.66 (97.58) \rightarrow Nachweis: elementares Cobalt.

5.4.4.4 Darstellung von $[\text{Co}(\text{Hmdma})_2]$ (**33**)



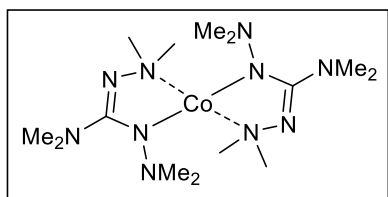
$\text{K}(\text{Hmdma})$ (**20**) (400 mg, 3.95 mmol, 2.0 eq) und CoCl_2 (256 mg, 1.98 mmol, 1.0 eq) wurden in THF (15 mL) vorgelegt und unter Rückflussbedingungen für drei Stunden gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum wurde der Rückstand in *n*-Hexan (10 mL) aufgenommen und für weitere 30 Minuten gerührt. Anschließend wurde über CELITE® filtriert und

der Filterkuchen mit *n*-Hexan (15 mL) extrahiert. Nach Eintrocknen des Filtrates im Feinvakuum wurde [Co(Hmdma)₂] (**33**) mittels Sublimation (FV/75 °C) als gelber Feststoff (164 mg, 0.63 mmol, 32%) isoliert.

HR-EI(+)-MS berechnet für [M]⁺: $m/z = 259.1081$, gefunden: $m/z = 259.1058$. **Elementaranalyse** berechnet für C₈H₂₀N₆Co (259.22 g/mol): berechnet (gefunden): C: 37.07% (37.41%), H: 7.78% (7.80%), N: 32.42% (32.17%). **IR** $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3325$ (w), 2907 (w), 2182 (w), 2159 (w), 2032 (w), 2007 (w), 1974 (w), 1589 (s), 1461 (m), 1423 (vs), 1360 (w), 1221 (w), 1179 (w), 997 (w), 919 (w), 708 (s), 604 (s), 557 (m), 448 (m). **TGA** (T_S = 25 °C, T_E = 800 °C, 10 °C/min, m = 11.5 mg) Stufen: 1, T = 187.9 °C (3%-Abbau), T_{MA} = 247.0 °C, Gesamtmasseabbau: 11.3 mg (98.3%). **SDTA** (T_S = 25 °C, T_E = 800 °C, 10 °C/min, m = 11.5 mg) T_D(Onset) = 225.2 °C, T_D(max) = 248.3 °C (endotherm). **Schmelzpunktbestimmung** (N₂, T_S = 25 °C, T_E = 450 °C, 5 °C/min) T_D = 230–240 °C.

5.4.4.5 Darstellung von [Co(bdmg)₂] (**34**)

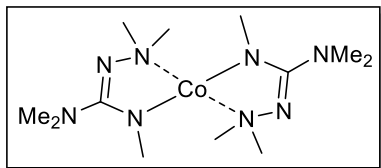
Eine hochaufgelöste Masse der Zielverbindung wurde bereits in der eigenen Bachelorarbeit^[89] unter der Leitung von KATRIN SCHLECHTER ohne weitere Analytik erhalten.^[325] Das erhaltene Spektrum ist aber aufgrund einer stark unsauberen Probe nicht aussagekräftig, sodass die Zielverbindung im Rahmen dieser Arbeit - auch mit dem Ziel einer thermischen Untersuchung - erneut synthetisiert und vollständig charakterisiert wurde.



K(bdmg) (**21**) (300 mg, 1.42 mmol, 2.0 eq) und CoCl₂ (92 mg, 0.71 mmol, 1.0 eq) wurden in Toluol (20 mL) vorgelegt und für 16 Stunden bei 60 °C gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum wurde der Rückstand in *n*-Hexan (20 mL) aufgenommen und bei Raumtemperatur zwei Stunden gerührt. Die Suspension wurde über CELITE®

filtriert und der Filterkuchen mit *n*-Hexan (30 mL) extrahiert. Das Filtrat wurde im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit und die Zielverbindung (**34**) mittels Sublimation (FV/60 °C) aus dem Rückstand als dunkelroter, kristalliner Feststoff (266 mg, 0.66 mmol, 93%) erhalten.

HR-EI(+)-MS berechnet für [M+H]⁺: $m/z = 403.2456$, gefunden: $m/z = 403.2449$. **Elementaranalyse** berechnet für C₁₄H₃₆N₁₀Co (403.45 g/mol): berechnet (gefunden): C: 41.68% (41.68%), H: 8.99% (8.85%), N: 34.74% (34.42%). **IR** $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2966$ (m), 2935 (m), 2860 (m), 1755 (m), 1512 (vs), 1481 (s), 1465 (s), 1372 (vs), 1257 (w), 1179 (m), 1006 (m), 941 (m), 915 (m), 872 (m), 735 (w), 521 (m), 477 (m), 423 (s). **TGA** (T_S = 25 °C, T_E = 700 °C, 10 °C/min, m = 6.30 mg): Stufen: 1, T = 123.0 °C (3%-Abbau), T_{MA} = 207.2 °C (1. Prozess), T_{MA} = 352.4 °C (2. Prozess), T_{MA} = 462.5 °C (3. Prozess), Gesamtmasseabbau: 5.11 mg (81.1%). **SDTA** (T_S = 25 °C, T_E = 700 °C, 10 °C/min, m = 6.30 mg): T_M(Onset) = 91.1 °C, T_M(max) = 95.7 °C (endotherm), T_D(Onset) = 187.1 °C, T_D(max) = 208.6 °C (exotherm). **Schmelzpunktbestimmung** (N₂, T_S = 25 °C, T_E = 450 °C, 5 °C/min): T_M = 97 °C. **RPD** (Rückstand aus TGA-Analyse): 2θ_{Lit}^[99]/° (2θ_{obs}/°): 44.22 (44.20), 51.52 (51.46), 75.86 (75.83), 92.23 (92.20), 97.66 (95.68) → Nachweis: elementares Cobalt.

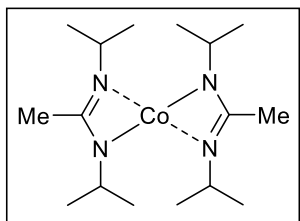
5.4.4.6 Darstellung von [Co(datg)₂] (**35**)

K(datg) (**22**) (0.30 g, 1.65 mmol, 2.0 eq) und CoCl₂ (0.11 g, 0.82 mmol, 1.0 eq) wurden in Toluol (15 mL) vorgelegt und bei 65 °C für fünf Stunden gerührt, wobei sich die Farbe der Reaktionslösung von blau nach violett änderte. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum wurde der Rückstand in *n*-Hexan (15 mL) aufgenommen und für 30 Minuten gerührt. Anschließend wurde über CELITE® filtriert und der Filterkuchen mit *n*-Hexan (15 mL) extrahiert. Nach Eintrocknen des Filtrates im Feinvakuum wurde [Co(datg)₂] (**35**) mittels Sublimation (FV/65 °C) als violetter Feststoff (50.0 mg, 0.14 mmol, 17 %) isoliert.

HR-EI(+)-MS berechnet für [M+H]⁺: $m/z = 345.1925$, gefunden: $m/z = 345.1908$. **Elementaranalyse** berechnet für C₁₂H₃₀N₈Co (345.36 g/mol): berechnet (gefunden): C: 41.76% (40.85%), H: 8.76% (8.67%), N: 32.47% (31.48%). **IR** $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2985 (w), 2928 (m), 2862 (m), 1521 (vs), 1480 (s), 1438 (s), 1353 (vs), 1262 (m), 1177 (m), 1118 (s), 1051 (m), 939 (m), 864 (m), 817 (m), 745 (m), 676 (m), 513 (m), 444 (m). **TGA** (T_s = 25 °C, T_E = 900 °C, 10 °C/min, m = 4.70 mg): Stufen: 1, T = 115.5 °C (3%-Abbau), T_{MA} = 180.8 °C, Gesamtmasseabbau: 3.67 mg (78.0%). **SDTA** (T_s = 25 °C, T_E = 900 °C, 10 °C/min, m = 6.30 mg): T_M(Onset) = 83.2 °C, T_M(max) = 87.3 °C (endotherm), T_D(Onset) = 173.8 °C, T_D(max) = 181.8 °C (exotherm). **Schmelzpunktbestimmung** (N₂, T_s = 25 °C, T_E = 450 °C, 5 °C/min) T_M = 82 °C. **RPD** (Rückstand aus TGA-Analyse): 2 $\Theta_{\text{Lit}}^{[99]}$ /° (2 Θ_{obs} /°): 44.22 (44.28), 51.52 (51.51), 75.86 (75.87), 92.23 (92.17), 97.66 (95.55) → Nachweis: elementares Cobalt.

5.4.4.7 Darstellung von [Co(bima)₂] (**36**)^[38]

Die Synthese der Zielverbindung wurde erstmalig von GORDON und Mitarbeitern beschrieben,^[38] die eigene Vorgehensweise unterscheidet sich jedoch in weiten Teilen von jener der Autoren und die eigenen Charakterisierungen sind umfangreicher.



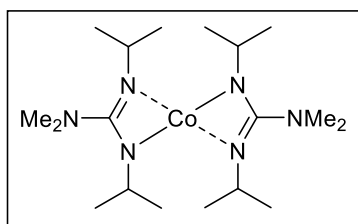
N,N'-Diisopropylcarbodiimid (292 mg, 2.31 mmol, 2.0 eq) wurde bei 0 °C in Et₂O (10 mL) vorgelegt und mit einer Lösung von Methyllithium (1.725 M in Et₂O, 1.34 mL, 2.31 mmol, 2.0 eq) tropfenweise versetzt. Das trübe Reaktionsgemisch wurde für 16 Stunden unter langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur gerührt, wobei sich eine klare, farblose Lösung bildete. Diese Lösung wurde erneut auf 0 °C gekühlt und mit einer Suspension von CoCl₂ (150 mg, 1.16 mmol, 1.0 eq) in Et₂O (10 mL) versetzt und für 16 Stunden gerührt, wobei eine Grünfärbung des Gemischs beobachtet wurde. Die entstandene Suspension wurde über CELITE® filtriert und der Filterkuchen mit *n*-Hexan (15 mL) extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels vom Filtrat im Feinvakuum lag das Produkt nach mehrmaligem Gefriertrocknen als grünes, viskoses Öl vor, welches langsam auskristallisierte. [Co(bima)₂] (**36**) konnte mittels Sublimation (FV/60 °C) als dunkelgrüner Feststoff (80.0 mg, 0.23 mmol, 20%) isoliert werden.

In der Verlauf der SDTA-Kurve ist ein zweiter endothermer Prozess bei T(Onset) = 61.9 °C erkennbar, welcher aber nicht als Schmelzpunkt identifiziert wurde.

HR-EI(+)-MS berechnet für $[M]^+$: $m/z = 341.2116$, gefunden: $m/z = 341.2120$. **Elementaranalyse** berechnet für $C_{16}H_{34}N_4Co$ (341.41 g/mol): berechnet (gefunden): C: 56.29% (55.59%), H: 10.04% (9.89%), N: 16.41% (16.53%). **IR** $\tilde{\nu}/cm^{-1} = 2957$ (s), 2924 (m), 2862 (m), 2596 (w), 1478 (vs), 1374 (s), 1358 (m), 1324 (vs), 1221 (s), 1169 (m), 1138 (m), 1119 (m), 1060 (w), 1016 (m), 925 (w), 811 (s), 622 (m), 559 (m), 468 (w). **TGA** ($T_s = 25$ °C, $T_E = 700$ °C, 10 °C/min, $m = 9.90$ mg) Stufen: 1, $T = 91.1$ °C (3%-Abbau), $T_{MA} = 203.4$ °C, Gesamtmasseabbau: 8.32 mg (84.0%). **SDTA** ($T_s = 25$ °C, $T_E = 700$ °C, 10 °C/min, $m = 9.90$ mg): $T_M(\text{Onset}) = 47.5$ °C, $T_M(\text{max}) = 50.0$ °C, $T_D(\text{Onset}) = 173.7$ °C, $T_D(\text{max}) = 202.6$ °C (exotherm).

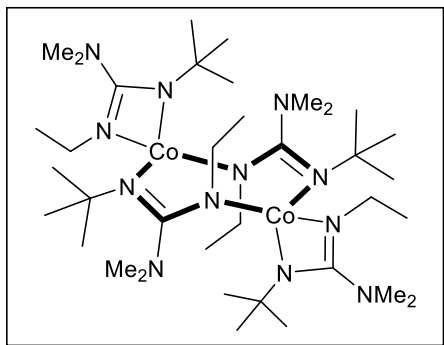
5.4.4.8 Darstellung von $[Co(\text{bidmg})_2]$ (**37**)^[47]

Die hier beschriebene Zielverbindung wurde zeitgleich zu den eigenen praktischen Ausarbeitungen von zwei chinesischen Forschungsgruppen gemeinsam publiziert.^[47]



$LiNMe_2$ (300 mg, 5.88 mmol, 2.0 eq) wurde in Et_2O suspendiert und bei 0 °C mit einer Lösung von N,N' -Diisopropylcarbodiimid (742 mg, 5.88 mmol, 2.00 eq) in Et_2O (15 mL) versetzt. Das Gemisch wurde für 16 Stunden gerührt, wobei es sich langsam auf Raumtemperatur erwärmen konnte. Zu der gelblichen Lösung wurde daraufhin $CoCl_2$ (382 mg, 2.94 mmol, 1.0 eq) gegeben und das Gemisch für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum wurde der Rückstand in n Hexan (15 mL) aufgenommen und über CELITE® filtriert. Der Filterkuchen wurde mit weiteren Mengen n Hexan (10 mL) extrahiert und das Filtrat anschließend im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit. Das dunkelblaue Produkt konnte im Feinvakuum bei 60 °C in ein Sublimationsrohr kondensiert werden. Die Zielverbindung (**37**) wurde dabei als dunkelblauer Feststoff (771 mg, 1.93 mmol, 66%) isoliert.

HR-EI(+)-MS berechnet für $[M]^+$: $m/z = 399.2646$, gefunden: $m/z = 399.2639$. **Elementaranalyse** berechnet für $C_{18}H_{40}N_6Co$ (399.49 g/mol): berechnet(gefunden): C: 54.12% (53.99%), H: 10.09% (9.58%), N: 21.04% (21.48%). **IR** $\tilde{\nu}/cm^{-1} = 2955$ (m), 2919 (m), 2857 (m), 2791 (w), 2599 (w), 1516 (m), 1432 (vs), 1401 (vs), 1372 (s), 1315 (s), 1234 (w), 1183 (m), 1115 (m), 1054 (s), 939 (w), 834 (w), 747 (m), 553 (m), 428 (m). **TGA** ($T_s = 25$ °C, $T_E = 700$ °C, 10 °C/min, $m = 14.0$ mg) Stufen: 1, $T = 127.6$ °C (3%-Abbau), $T_{MA} = 215.9$ °C (1. Prozess), $T_{MA} = 267.1$ °C (2. Prozess), Gesamtmasseabbau: 11.7 mg (83.2%). **SDTA** ($T_s = 25$ °C, $T_E = 700$ °C, 10 °C/min, $m = 14.0$ mg): $T_M(\text{Onset}) = 53.9$ °C, $T_M(\text{max}) = 65.5$ °C (endotherm), $T_D(\text{Onset}) = 207.9$ °C (exotherm).

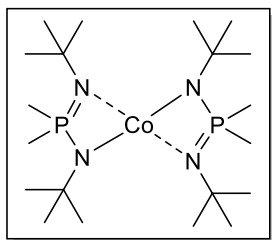
5.4.4.9 Darstellung von $[\text{Co}_2(\text{tedmg})_4]$ (39)

LiNMe_2 (120 mg, 2.38 mmol, 2.0 eq) wurde bei 0 °C in Et_2O (20 mL) suspendiert und mit *N-tert*-Butyl-*N'*-ethylcarbodiimid (300 mg, 2.38 mmol, 2.0 eq) versetzt. Das Gemisch wurde für 16 Stunden gerührt, wobei es sich langsam auf Raumtemperatur erwärmen konnte. Zu der klaren, farblosen Lösung wurde daraufhin eine Suspension von CoCl_2 (156 mg, 1.19 mmol, 1.0 eq) in Et_2O (10 mL) gegeben und das Gemisch für 2 Tage gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum wurde der Rückstand in *n*-Hexan (15 mL) aufgenommen und über CELITE® filtriert. Der

Filterkuchen wurde erneut mit *n*-Hexan (15 mL) extrahiert und das Filtrat anschließend im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit. $[\text{Co}_2(\text{tedmg})_4]$ (39) konnte als kristalliner, grüner Feststoff (307 mg, 0.70 mmol, 65%) erhalten werden.

HR-EI(+)-MS berechnet für $[\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{Co}]^+ \equiv 0.5 [\text{M}]^+$: $m/z = 399.2646$, gefunden: $m/z = 399.2639$.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{80}\text{N}_{12}\text{Co}_2$ (798.99 g/mol): berechnet (gefunden): C: 54.12% (51.95%), H: 10.09% (9.58%), N: 21.04% (20.00%). **IR** $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2957$ (m), 2907 (m), 2856 (m), 2787 (w), 1568 (w), 1482 (vs), 1428 (vs), 1397 (s), 1366 (s), 1339 (s), 1295 (w), 1261 (s), 1206 (s), 1189 (s), 1149 (m), 1098 (s), 1051 (s), 1031 (s), 1009 (s), 964 (w), 903 (w), 839 (w), 799 (s), 708 (m), 676 (w), 635 (m), 561 (w), 503 (w), 473 (m). **TGA** ($T_s = 25$ °C, $T_E = 700$ °C, 10 °C/min, $m = 9.00$ mg) Stufen: 1, $T = 104.9$ °C (3%-Abbau), $T_{MA} = 113.7$ °C (1. Prozess), $T_{MA} = 192.0$ °C (2. Prozess), $T_{MA} = 261.4$ °C (3. Prozess), $T_{MA} = 366.5$ °C (4. Prozess), Gesamtmasseabbau: 6.72 mg (74.7%). **SDTA** ($T_s = 25$ °C, $T_E = 700$ °C, 10 °C/min, $m = 9.00$ mg): $T_M(\text{Onset}) = 108.5$ °C, $T_M(\text{max}) = 117.1$ °C (endotherm), $T_D(\text{Onset}) = 191.5$ °C, $T_D(\text{max}) = 197.7$ °C (exotherm).

5.4.4.10 Darstellung von $[\text{Co}(\text{bbmp})_2]$ (41)

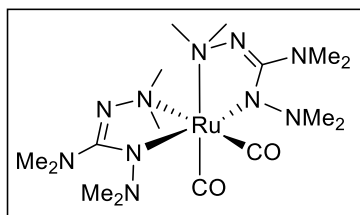
$\text{K}(\text{bbmp})$ (400 mg, 1.65 mmol, 2.0 eq) und CoCl_2 (107 mg, 0.83 mmol, 1.0 eq) wurden in Toluol (20 mL) bei 60 °C für 16 Stunden gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum wurde der Rückstand in *n*-Hexan (15 mL) aufgenommen und die Suspension über CELITE® filtriert. Der Filterkuchen wurde mit *n*-Hexan (10 mL) extrahiert und das Filtrat anschließend im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit. Aus dem erhaltenen Rückstand konnte mittels Sublimation (FV/60 °C) $[\text{Co}(\text{bbmp})_2]$ (41) als lila Feststoff (438 mg, 0.94 mmol, 57%) erhalten werden.

HR-EI(+)-MS berechnet für $[\text{M}]^+$: $m/z = 465.2686$, gefunden: $m/z = 465.2686$. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{P}_2\text{Co}$ (465.51 g/mol): berechnet (gefunden): C: 51.60% (51.86%), H: 10.39% (10.19%), N: 12.04% (12.79%). **IR** $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2957$ (m), 2897 (w), 2862 (w), 1458 (w), 1353 (w), 1281 (w), 1210 (vs), 1130 (s), 1026 (w), 925 (m), 897 (w), 832 (s), 750 (s), 699 (m), 534 (w), 482 (m). **TGA** ($T_s = 25$ °C, $T_E = 700$ °C, 10 °C/min, $m = 10.1$ mg) Stufen: 2, $T = 118.4$ °C (3%-Abbau), Stufe 1: $T_{MA} = 94.1$ °C, Massenabbau: 4.3%,

Stufe 2: $T_{MA} = 258.7\text{ }^{\circ}\text{C}$, Massenabbau: 90.8%, Gesamtmasseabbau: 9.61 mg (95.1%). **SDTA** ($T_S = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_E = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $m = 10.1\text{ mg}$) ($T_S = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_E = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $m = 10.1\text{ mg}$): $T_M(\text{Onset}) = 72.6\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_M(\text{max}) = 76.7\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{D1}(\text{Onset}) = 196.3\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{D1}(\text{max}) = 198.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ (endotherm), $T_{D2}(\text{Onset}) = 260.6\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{D2}(\text{max}) = \text{n. b.}$ (exotherm).

5.4.5 Flüchtige Ruthenium-Komplexe

5.4.5.1 Darstellung von $[\text{Ru}(\text{bdmg})_2(\text{CO})_2]$ (**44**)



$\text{K}(\text{bdmg})$ (**21**) (200 mg, 0.95 mmol, 1.0 eq) und $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ (**42**) (108 mg, 0.47 mmol, 0.5 eq) wurden in THF vorgelegt und für fünf Stunden unter Rückflussbedingungen erhitzt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum wurde der Rückstand in *n*-Hexan (20 mL) aufgenommen und die erhaltene Suspension über CELITE® filtriert. Nach Extraktion des Filterkuchens mit weiteren Mengen *n*-Hexan (15 mL) wurde das Filtrat im Feinvakuum bis zur Trockene eingedampft. Der Komplex $[\text{Ru}(\text{bdmg})_2(\text{CO})_2]$ (**44**) konnte mittels Sublimation ($4 \cdot 10^{-7}\text{ mbar}/120\text{ }^{\circ}\text{C}$) als roter Feststoff (344 mg, 0.68 mmol, 72%) erhalten werden.

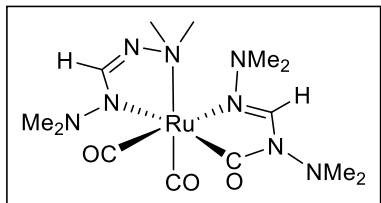
Die erhaltenen NMR-Spektren weisen auf das Vorliegen vieler Stereoisomere der Verbindung in Lösung hin. Dass es sich um mehrere Verbindungen handelt wird ausgeschlossen, da die gesamte Analytik auf Basis des erhaltenen Sublimats durchgeführt wurde und sonst keinen Hinweis auf diesen Verdacht liefert. Im Folgenden werden alle detektierten Resonanzen aufgelistet, eine Zuordnung ist jedoch nicht möglich.

Der prozentuale Masseverlust im TGA-Experiment kann für die einzelnen Stufen nicht angegeben werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass keine eindeutigen Plateaus im Kurvenverlauf bestimmt werden konnten. Auch der Wert für die maximale Zersetzung in der dritten Abbaustufe kann aufgrund des SDTA-Kurvenverlaufs nicht bestimmt werden.

^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 300.2 MHz): δ / ppm = 3.01 (s), 1.94 (s), 2.93 (s), 2.92 (s), 2.85 (s), 2.75 (s), 2.74 (s), 2.72 (s), 2.69 (s), 2.54 (s), 2.54 (s), 2.49 (s), 2.39 (s), 2.35 (s), 2.33 (s), 2.23 (s), 2.19 (s), 2.14 (s), 2.13 (s). **^{13}C -NMR** (C_6D_6 , 75.5 MHz): δ / ppm = 211.9 (CO), 203.9 (CO), 203.8 (CO), 201.6 (CO), 200.3 (CO), 172.5 (C_q), 171.2 (C_q), 170.9 (C_q), 170.4 (C_q), 162.3 (C_q), 63.4, 61.8, 61.4, 52.9, 48.6, 48.2, 45.6, 43.2, 42.4, 42.2, 41.6, 41.4, 41.1, 38.9. **HR-EI(+)-MS** berechnet für $[\text{M}]^+$: $m/z = 502.2066$, gefunden: $m/z = 502.2047$. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}_{10}\text{O}_2\text{Ru}$ (501.60 g/mol): berechnet (gefunden): C: 38.31% (38.03%), H: 7.23% (6.86%), N: 27.92% (27.18%). **IR** $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2969 (w), 2933 (m), 2846 (m), 1999 (s), 1929 (vs), 1642 (w), 1563 (m), 1521 (m), 1436 (m), 1368 (s), 1251 (w), 1133 (m), 1052 (w), 998 (w), 939 (m), 871 (w), 803 (w), 727 (w), 668 (w), 634 (w), 601 (w), 537 (w), 489 (w). **TGA** ($T_S = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_E = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $m = 14.7\text{ mg}$) Stufen: 3, $T = 168.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3%-Abbau), **Stufe 1:** $T_{MA} = 137.6\text{ }^{\circ}\text{C}$, **Stufe 2:** $T_{MA} = 214.2\text{ }^{\circ}\text{C}$, **Stufe 3:** $T_{MA} = 598.2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Gesamtmasseabbau: 10.8 mg (73.2%). **SDTA** ($T_S = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_E = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $m = 14.7\text{ mg}$) $T_{D1}(\text{Onset}) = 96.3\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{D1}(\text{max}) = 102.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ (endotherm), $T_{D2}(\text{Onset}) = 198.4\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{D2}(\text{max}) = 216.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ (exotherm), $T_{D3}(\text{Onset}) = 588.5\text{ }^{\circ}\text{C}$. **RPD** (Rückstand aus TGA-Analyse) $2\theta_{\text{Lit}}^{[113]}/^{\circ}$ ($2\theta_{\text{obs}}/^{\circ}$): 38.39 (38.42),

42.15 (43.96), 44.01 (n. b.), 58.33 (58.16), 69.41 (69.43), 78.30 (78.08), 82.2 (n. b.), 84.71 (n. b.), 85.96 (85.16), 92.04 (n. b.), 97.09 (n. b.) → Nachweis: elementares Ruthenium.

5.4.5.2 Darstellung [Ru(bdmf)(bdmf-CO)(CO)₂] (**45**)



K(bdmf) (**16**) (100 mg, 0.60 mmol, 1.0 eq) und [RuCl₂(CO)₃]₂ (**42**) (67.8 mg, 0.30 mmol, 0.5 eq) wurden in THF vorgelegt und für fünf Stunden unter Rückflussbedingungen erhitzt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum wurde der Rückstand in *n*-Hexan (15 mL) aufgenommen und die erhaltene Suspension über CELITE®

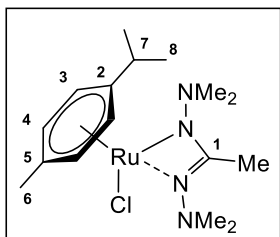
filtriert. Der Feststoff wurde mit weiteren Mengen an *n*-Hexan (15 mL) extrahiert und das Filtrat anschließend im Fein-vakuum bis zur Trockene eingedampft. [Ru(bdmf)(bdmf-CO)(CO)₂] (**45**) wurde als blass gelber, kristalliner Feststoff (144 mg, 0.32 mmol, 54%) erhalten, welcher durch Sublimation im Hochvakuum (5 · 10⁻⁷ mbar/ 120 °C) aufgereinigt werden konnte.

Die NMR-Spektren zeigen das Vorliegen von mehr als einem Signalsatz, was auf das Vorliegen von Isomeren hindeutet. Dabei müsste es sich um Stereoisomere des bdmf-Liganden handeln, da für die CO-Liganden im ¹³C-NMR-Spektrum nur drei Signale detektiert wurden.

Der prozentuale Masseverlust im TGA-Experiment kann für die einzelnen Stufen nicht angegeben werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass keine eindeutigen Plateaus im Kurvenverlauf bestimmt werden können.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300.2 MHz): δ / ppm = 8.16 (s, 1 H, CH), 7.02 (s, 1 H, CH), 2.96 (s, 10 H), 2.66 (s, 8 H), 2.39 (s, 6 H). **¹³C-NMR** (C₆D₆, 75.5 MHz): δ / ppm = 210.3 (CO), 198.9 (CO), 197.6 (CO), 164.6 (C_q), 162.6 (C_q), 60.9, 52.6, 50.3, 48.6, 47.0, 45.9. **HR-EI(+)-MS** berechnet für [M]⁺: *m/z* = 444.1171, gefunden: *m/z* = 444.1165. **Elementaranalyse** berechnet für C₁₃H₂₆N₈O₃Ru (443.47 g/mol): berechnet (gefunden): C: 35.21% (35.85%), H: 5.91% (5.99%), N: 25.27% (25.09%). **IR** $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2979 (w), 2946 (w), 2772 (w), 2020 (s), 1947 (vs), 1633 (m), 1602 (m), 1670 (s), 1446 (m), 1378 (m), 1107 (w), 1282 (w), 908 (w), 788 (m), 662 (m). **TGA** (T_s = 25 °C, T_E = 900 °C, 10 °C/min, m = 7.30 mg) Stufen: 2, T = 174.3 °C (3%-Abbau), Stufe 1: T_{MA} = 195.9 °C, Stufe 2: T_{MA} = 576.8 °C, Gesamtmasseabbau: 5.59 mg (76.6%). (T_s = 25 °C, T_E = 120 °C, 10 °C/min → T(isotherm) = 120 °C, t = 60 min, m = 9.90 mg): nahezu linear abfallender Prozess, Abbau: 0.50 mg (5.0%). (T_s = 25 °C, T_E = 150 °C, 10 °C/min → T(isotherm) = 150 °C, t = 60 min, m = 7.80 mg): nahezu linear abfallender Prozess, Abbau: 1.63 mg (20.9%). **SDTA** (T_s = 25 °C, T_E = 900 °C, 10 °C/min, m = 7.30 mg) T_M(Onset) = 122.5 °C, T_M(max) = 132.7 °C (endotherm), T_{D1}(Onset) = 185.2 °C, T_{D1}(max) = 210.1 °C (exotherm), T_{D2}(Onset) = 533.2 °C, T_{D2}(max) = 567.0 °C (exotherm). **RPD** (Rückstand aus TGA-Analyse) 2Θ_{Lit}[¹¹³]/° (2Θ_{obs}/°): 38.39 (38.37), 42.15 (42.19), 44.01 (44.04), 58.33 (58.41), 69.41 (69.40), 78.30 (78.31), 82.22 (n. b.), 84.71 (84.61), 85.96 (n. b.), 92.04 (92.26), 97.09 (n. b.). → Nachweis: elementares Ruthenium.

5.4.5.3 Darstellung von $[\text{RuCl}(p\text{-cymol})(\text{bdma})]$ (**46**)



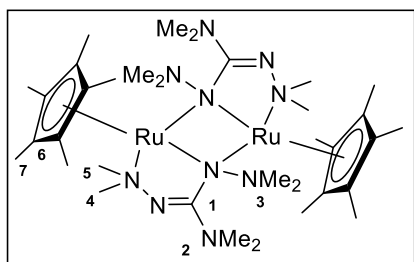
$\text{K}(\text{bdma})$ (**19**) (300 mg, 1.65 mmol, 2.0 eq) und $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymol})]_2$ (504 mg, 0.82 mmol, 1.0 eq) wurden in Toluol (20 mL) vorgelegt und bei Raumtemperatur für zwei Tage gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum wurde der Rückstand in *n*Hexan (15 mL) aufgenommen und mittels einer G4-Fritte filtriert. Der abgetrennte Feststoff wurde mit *n*Hexan (10 mL) weiter extrahiert und das erhaltene Filtrat im Feinvakuum eingetrocknet. $[\text{RuCl}(p\text{-cymol})(\text{bdma})]$ (**46**)

wurde als gelber Feststoff (207 mg, 0.50 mmol, 61%) erhalten.

Über die erste Ableitung der TGA-Kurve konnten vier Zersetzungsprozesse bestimmt werden. Diese lassen sich im SDTA-Experiment jedoch nur für die erste Zersetzung klar definieren.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300.2 MHz): δ / ppm = 5.74 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, 2 H, H-3), 5.42 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, 2 H, H-4), 2.74 (sept, 1 H, H-7), 2.43 (s, 12 H, NMe_2), 2.17 (s, 3 H, H-6), 1.85 (s, 3 H, Me), 1.19 (d, 6 H, H-8). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 75.5 MHz): δ / ppm = 180.4 (C_q), 98.2 (C-2), 97.9 (C-5), 77.6 (C-4), 77.1 (C-3), 48.8 (NMe_2), 32.3 (C-7), 22.8 (C-8), 19.4 (C-6), 11.4 (Me). **HR-EI(+)-MS** berechnet für $[\text{M}]^+$: $m/z = 414.1124$, gefunden: $m/z = 414.1115$. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{ClRu}$ (413.96 g/mol): berechnet (gefunden): C: 46.42% (46.00%), H: 7.06% (6.76%), N: 13.53% (13.42%). **IR** $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2980 (w), 2934 (m), 2891 (w), 2851 (w), 2814 (w), 2770 (w), 1525 (m), 1499 (m), 1462 (m), 1437 (vs), 1423 (s), 1153 (s), 969 (s), 843 (s), 666 (w), 569 (w), 539 (vs), 476 (s), 448 (m), 437 (m). **TGA** ($T_s = 25$ °C, $T_E = 1000$ °C, 10 °C/min, $m = 12.5$ mg) Stufen: 1, $T = 146.2$ °C (3%-Abbau), $T_{\text{MA}} = 153.3$ °C (1. Prozess), $T_{\text{MA}} = 238.5$ °C (2. Prozess), $T_{\text{MA}} = 310.7$ °C (3. Prozess), $T_{\text{MA}} = 474.5$ °C (4. Prozess), Gesamtmasseabbau: 7.43 mg (59.5%). **SDTA** ($T_s = 25$ °C, $T_E = 1000$ °C, 10 °C/min, $m = 12.5$ mg) $T_{\text{M}}(\text{Onset}) = 113.6$ °C, $T_{\text{M}}(\text{max}) = 118.1$ °C (endotherm), $T_{\text{D}}(\text{Onset}) = 139.3$ °C, $T_{\text{D}}(\text{max}) = 148.2$ °C (exotherm). **RPD** (Rückstand aus TGA-Analyse) $2\theta_{\text{Lit}}^{[113]}/^\circ$ ($2\theta_{\text{obs}}/^\circ$): 38.39 (38.47), 43.72 (41.99), 44.01 (43.72), 58.33 (58.52), 69.41 (69.34), 78.30 (78.23), 82.22 (n. b.), 84.71 (84.95), 85.96 (n. b.), 92.04 (92.02), 97.09 (96.94) → Nachweis: elementares Ruthenium.

5.4.5.4 Darstellung von $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{bdmg})]_2$ (**48**)

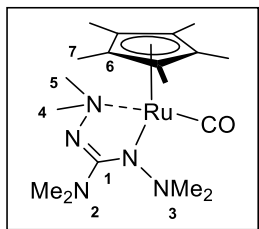


$[\text{RuClCp}^*]_4$ (70.0 mg, 0.26 mmol, 1.0 eq) und $\text{K}(\text{bdmg})$ (**21**) (218 mg, 1.03 mmol, 4.0 eq) wurden in Toluol (15 mL) aufgenommen, wobei sich die Lösung rasch violett färbte. Nach Rühren des Gemischs für zwei Stunden bei 50 °C änderte sich die Farbe hin zu Dunkelgrün. Die erhaltene Suspension wurde nach Abkühlen auf Raumtemperatur über CELITE® filtriert und der Filterkuchen mit Toluol (10 mL) extrahiert. Nach Eintrocknen des Filtrates im Feinvakuum wurde ein dunkelgrünes Öl erhalten, welches nach Lagerung über Nacht vollständig erstarrte. $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{bdmg})]_2$ (**48**) konnte als dunkelgrüner Feststoff (74.0 mg, 90.5 μmol , 35%) erhalten werden, welcher unzersetzt sublimiert ($\text{FV}/60$ °C) werden kann.

Der prozentuale Massenabbau im TGA-Experiment der einzelnen Stufen konnte aufgrund keiner klar definierbaren Plateaus nicht ermittelt werden. Im SDTA-Experiment lassen sich aufgrund des Kurvenverlaufs nur Kenngrößen für die erste Stufe der Zersetzung ermitteln.

¹H-NMR (C₆D₆, 300.2 MHz): δ / ppm = 3.72 (s, 3 H, H-4/H-5), 3.03 (s, 6 H, H-2), 2.37 (s, 6 H, H-3), 1.60 (s, 15 H, H-7), 0.00 (s, 3 H, H-4/H-5). **¹³C-NMR** (C₆D₆, 75.5 MHz): δ / ppm = 168.7 (C-1), 92.5 (C-6), 58.7 (C-4/C-5), 47.0 (C-2), 43.7 (C-3), 11.0 (C-7), 7.8 (C-4/C-5). **HR-EI(+)-MS** berechnet für Monomer \equiv [C₁₇H₃₃N₅Ru]⁺: m/z = 409.1779, gefunden: m/z = 409.1771. **Elementaranalyse** berechnet für C₃₄H₆₆N₁₀Ru₂ (817.11 g/mol): berechnet (gefunden): C: 49.98% (50.32%), H: 8.14% (7.80%), N: 17.14% (16.92%). **TGA** (T_S = 25 °C, T_E = 900 °C, 10 °C/min, m = 16.3 mg) Stufen: 3, T = 166 °C (3%-Abbau), 1. Stufe: T_{MA} = 160.6 °C, 2. Stufe: T_{MA} = 350.2 °C, 3. Stufe: T_{MA} = 453.7 °C, Gesamtmasseabbau: 8.11 mg (49.7%). **SDTA** (T_S = 25 °C, T_E = 900 °C, 10 °C/min, m = 6.70 mg) T_M(Onset) = 100.9 °C, T_M(max) = 107.8 °C (endotherm), T_{D1}(Onset) = 164.9 °C, T_{D1}(max) = 187.1 °C (exotherm). **RPD** (Rückstand aus TGA-Analyse) 2 $\Theta_{\text{Lit}}^{[113]}$ /° (2 Θ_{obs} /°): 38.39 (38.31), 43.72 (42.85), 44.01 (44.04), 58.33 (58.32), 69.41 (69.13), 78.30 (77.65), 82.22 (n. b.), 84.71 (84.13), 85.96 (85.26), 92.04 (n. b.), 97.09 (n. b.) → Nachweis: elementares Ruthenium.

5.4.5.5 Darstellung von [Ru(Cp*)(bdmg)(CO)] (49)

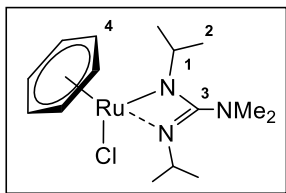


[RuClCp*]₄ (70.0 mg, 0.26 mmol, 1.0 eq) und K(bdmg) (**21**) (218 mg, 1.03 mmol, 4.0 eq) wurden in Toluol (15 mL) aufgenommen und auf 50 °C erwärmt. Über einen Zeitraum von drei Stunden wurde ein kontinuierlicher CO-Gasstrom durch das Gemisch geleitet. Die erhaltene gelb-braune Suspension wurde nach Abkühlen auf Raumtemperatur über CELITE® filtriert und der Filterkuchen mit Toluol (10 mL) extrahiert. Nach Eintrocknen des Filtrates im Feinvakuum wurde ein braunes Öl erhalten, welches nach Lagerung über Nacht vollständig erstarrte. [Ru(Cp*)(bdmg)(CO)] (**49**) konnte als brauner Feststoff (74.0 mg, 90.5 μ mol, 35%) erhalten werden, welcher unzersetzt sublimiert (FV/60 °C) werden kann.

Aufgrund des Kurvenverlaufs war es nicht möglich separate Werte für den Massenabbau jeder der zwei Stufen zu ermitteln.

¹H-NMR (C₆D₆, 300.2 MHz): δ / ppm = 2.98 (s, 6 H, H-2), 2.81 (s, 3 H, H-4/H-5), 2.71 (s, 3 H, H-4/H-5), 2.17 (bs, 6 H, H-3), 1.54 (s, 15 H, H-7). **¹³C-NMR** (C₆D₆, 75.5 MHz): δ / ppm = 210.6 (CO), 172.0 (C-1), 93.7 (C-6), 64.2 (C4/C-5), 60.0 (C4/C5), 47.6 (C-2), 41.4 (C-3), 10.7 (C-7). **HR-EI(+)-MS** berechnet für [M]⁺: m/z = 437.1709, gefunden: m/z = 437.1729. **TGA** (T_S = 25 °C, T_E = 900 °C, 10 °C/min, m = 8.80 mg) Stufen: 3, T = 138.7 °C (3%-Abbau), Stufe 1: T_{MA} = 219.1 °C, Stufe 2: T_{MA} = 453.5 °C (1. Prozess), T_{MA} = 522.0 °C (2. Prozess), Gesamtmasseabbau: 4.85 mg (55.2%). **SDTA** (T_S = 25 °C, T_E = 900 °C, 10 °C/min, m = 8.80 mg) T_M(Onset) = 78.3 °C, T_M(max) = 85.3 °C (endotherm), T_{D1}(Onset) = 205.3 °C, T_{D1}(max) = 222.6 °C (exotherm). **RPD** (Rückstand aus TGA-Analyse) 2 $\Theta_{\text{Lit}}^{[113]}$ /° (2 Θ_{obs} /°): 38.39 (n. b.), 43.72 (n. b.), 44.01 (44.04), 58.33 (58.95), 69.41 (69.36), 78.30 (78.24), 82.22 (n. b.), 84.71 (84.61), 85.96 (n. b.), 92.04 (n. b.), 97.09 (n. b.) → Nachweis: elementares Ruthenium.

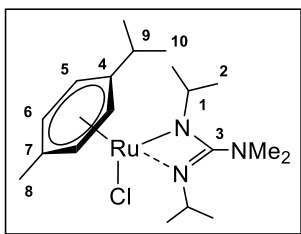
5.4.5.6 Darstellung von [RuCl(benzol)(bidmg)] (51)



LiNMe₂ (62.4 mg, 1.20 mmol, 1.0 eq) wurde in THF vorgelegt und bei 0 °C mit *N,N'*-Di-*iso*-propylcarbodiimid (151 mg, 1.20 mmol, 1.0 eq) versetzt. Das Gemisch wurde für 16 Stunden gerührt, wobei es Raumtemperatur erreichen konnte. Nach erneutem Abkühlen auf 0 °C wurde [RuCl₂(benzol)]₂ (300 mg, 0.60 mmol, 0.5 eq) zugegeben und das Gemisch für 16 Stunden gerührt, wobei es Raumtemperatur erreichen konnte. Anschließend wurde die Suspension über CELITE® filtriert und das erhaltene Filtrat im Feinvakuum getrocknet. [RuCl(benzol)(bidmg)] (51) wurde aus dem dabei erhaltenen Rückstand mittels Sublimation (FV/120 °C) als dunkelroter Feststoff (222 mg, 0.56 mmol, 46%) erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆, 300.2 MHz): 4.96 (d, 6 H, H-6), 3.63 (sept, 2 H, H-1), 2.44 (s, 6 H, NMe₂), 1.43 (d, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 6 H, ¹Pr), 1.27 (d, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 6 H, ¹Pr). **¹³C-NMR** (C₆D₆, 75.5 MHz): δ / ppm = 166.8 (C-3), 81.0 (C-4), 47.7 (C-1), 40.5 (NMe₂), 26.3 (C-2), 25.5 (C-2). **HR-EI(+)-MS** berechnet für [M]⁺: *m/z* = 385.0859, gefunden: *m/z* = 385.0859. **Elementaranalyse** berechnet für C₁₅H₂₆N₃ClRu (384.91 g/mol): berechnet (gefunden): C: 46.81% (47.05%), H: 6.67% (6.67%), N: 10.92% (10.85%). **IR** $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3053 (m), 2958 (m), 2915 (m), 2857 (m), 2789 (m), 1481 (vs), 1450 (s), 1416 (m), 1373 (m), 1356 (m), 1323 (m), 1194 (m), 1167 (m), 1138 (m), 1118 (m), 1059 (s), 1007 (w), 974 (m), 879 (w), 821 (s), 755 (w), 703 (w), 619 (w), 546 (w), 467 (w), 442 (w). **TGA** (T_S = 25 °C, T_E = 700 °C, 10 °C/min, *m* = 6.50 mg) Stufen: 1, T = 152.2 °C (3%-Abbau), T_{MA} = 166.7 °C (1. Prozess), T_{MA} = 243.3 °C (2. Prozess), Gesamtmasseabbau: 3.38 mg (52.0%). **SDTA** (T_S = 25 °C, T_E = 700 °C, 10 °C/min, *m* = 6.50 mg) T_M(Onset) = 143.9 °C, T_M(max) = 150.0 °C (endotherm), T_D(Onset) = 162.6 °C, T_D(max) = 169.9 °C (exotherm). **RPD** (Rückstand aus TGA-Analyse) 2Θ_{Lit}^[113]/° (2Θ_{obs}/°): 38.39 (38.34), 42.13 (42.15), 43.99 (44.01), 58.33 (58.26), 69.41 (69.34), 78.30 (n. b.), 82.22 (81.73), 84.71 (84.58), 85.96 (n. b.), 92.04 (n. b.), 97.09 (n. b.) → Nachweis: elementares Ruthenium.

5.4.5.7 Darstellung von [RuCl(*p*-cymol)(bidmg)] (52)

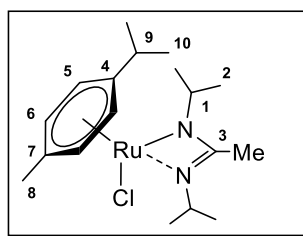


LiNMe₂ (83.1 mg, 1.63 mmol, 2.00 eq) wurde in THF (80 mL) vorgelegt und bei 0 °C mit *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid (206 mg, 1.63 mmol, 2.00 eq) versetzt. Das Gemisch wurde für 16 Stunden gerührt, wobei es sich auf Raumtemperatur erwärmen konnte. Zu der klaren, farblosen Lösung wurde [Ru(*p*-cymol)Cl₂]₂ (500 mg, 0.82 mmol, 1.00 eq) gegeben und erneut für 16 Stunden gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum wurde der Rückstand in *n*-Hexan (50 mL) aufgenommen und über CELITE® filtriert. Der Filterkuchen wurde mit weiteren Mengen an *n*-Hexan (30 mL) extrahiert und das Filtrat im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit. Das gelb-orangefarbene, kristalline Produkt [RuCl(*p*-cymol)(bidmg)] (52) (6.25 g, 1.42 mmol, 91%) konnte ferner durch Sublimation (FV/70 °C) weiter aufgereinigt werden, worüber die Zielverbindung letztlich als gelb-orangefarbener Feststoff (1.92 g, 0.44 mmol, 28%) isoliert werden konnte.⁶⁵

⁶⁵ NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass die Verbindung auch ohne Sublimation analysenrein darstellbar ist. Der Versuch die Zielverbindung umzukondensieren schlug fehl.

¹H-NMR (C₆D₆, 300.2 MHz): 4.99 (d, ³J_{HH} = 5.8 Hz, 2 H, H-5), 4.77 (d, ³J_{HH} = 5.8 Hz, 2 H, H-6), 3.61 (sept, 2 H, H-1), 2.60 (sept, 1 H, H-9), 2.45 (s, 6 H, NMe₂), 2.07 (s, 3 H, H-8), 1.43 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 6 H, ⁱPr), 1.26 (d, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 6 H, ⁱPr), 1.06 (d, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 6 H, ⁱPr). **¹³C-NMR** (C₆D₆, 75.5 MHz): δ / ppm = 166.8 (C-3), 97.9 (C-4), 97.7 (C-7), 79.1 (C-6), 79.0 (C-5), 47.5 (C-1), 40.6 (NMe₂), 32.5 (C-10), 26.7 (C-2), 25.6 (C-2), 22.7 (C-8), 19.4 (C-9). **HR-EI(+)-MS** berechnet für [M]⁺: m/z = 441.1485, gefunden: m/z = 441.1488. **Elementaranalyse** berechnet für C₁₉H₃₄N₃ClRu (441.02 g/mol): berechnet (gefunden): C: 51.75% (51.93%), H: 7.77% (7.85%), N: 9.53% (10.13%). **IR** $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2956 (s), 2919 (m), 2861 (m), 2789 (w), 1610 (w), 1494 (vs), 1448 (s), 1419 (m), 1371 (m), 1357 (m), 1321 (s), 1199 (s), 1165 (m), 1141 (m), 1115 (w), 1091 (s), 1057 (w), 1004 (w), 973 (m), 933 (m), 849 (w), 802 (w), 753 (w), 706 (w), 667 (w), 544 (w), 446 (w). **TGA** (T_s = 25 °C, T_E = 700 °C, 10 °C/min, m = 9.40 mg) Stufen: 1, T = 155.1 °C (3%-Abbau), T_{MA} = 183.6 °C, Gesamtmasseabbau: 4.83 mg (51.4%). **SDTA** (T_s = 25 °C, T_E = 700 °C, 10 °C/min, m = 9.40 mg) T_M(Onset) = 77.0 °C, T_M(max) = 81.0 °C (endotherm), T_D(Onset) = 174.4 °C, T_D(max) = 182.9 °C (exotherm).

5.4.5.8 Darstellung von [RuCl(*p*-cymol)(bima)] (53)^[123]

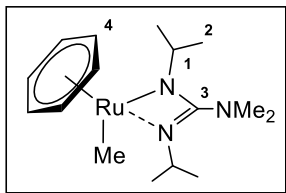


Li(bima) (**1**) (403 mg, 2.70 mmol, 2.3 eq) wurde in THF (20.0 mL) vorgelegt und bei -78 °C mit [RuCl₂(*p*-cymol)]₂ (735 mg, 1.20 mmol, 1.0 eq) versetzt. Das Gemisch wurde für 16 Stunden gerührt, wobei es Raumtemperatur erreichte und sich dunkelrot verfärbte. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum wurde der Rückstand *n*Hexan (20 mL) suspendiert und über CELITE® filtriert. Der Filterkuchen wurde dabei mit weiteren Mengen an *n*Hexan (30 mL)

extrahiert und das erhaltene Filtrat anschließend im Feinvakuum eingetrocknet. Mittels Sublimation (FV/120 °C) wurde [RuCl(*p*-cymol)(bima)] (**53**) als dunkelroter Feststoff (149 mg, 0.45 mmol, 29%) erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆, 300.2 MHz): 4.97 (d, ³J_{HH} = 5.9 Hz, 2 H, H-5), 4.70 (d, ³J_{HH} = 5.9 Hz, 2 H, H-6), 3.32 (sept, 2 H, H-1), 2.64 (sept, 1 H, H-9), 2.06 (s, 3 H, H-8), 1.38 (d, ³J_{HH} = 5.7 Hz, 6 H, ⁱPr), 1.38 (s, 3 H, Me), 1.18 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 6 H, ⁱPr), 1.10 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 6 H, ⁱPr). **¹³C-NMR** (C₆D₆, 75.5 MHz): δ / ppm = 173.5 (C-3), 98.4 (C-4), 97.6 (C-7), 79.2 (C-6), 78.6 (C-5), 48.0 (C-1), 32.4 (Me), 26.2 (C-10), 25.9 (C-2), 22.8 (C-2), 19.3 (C-8), 13.5 (C-9). **HR-EI(+)-MS** berechnet für [M]⁺: m/z = 412.1219, gefunden: m/z = 412.1220. **Elementaranalyse** berechnet für C₁₈H₃₁N₂ClRu (411.98 g/mol): berechnet (gefunden): C: 52.48% (52.32%), H: 7.58% (7.39%), N: 6.80% (6.50%). **IR** $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2955 (s), 2922 (m), 2861 (m), 2593 (w), 1507 (s), 1468 (m), 1447 (m), 1422 (m), 1373 (m), 1358 (m), 1331 (vs), 1310 (m), 1275 (m), 1213 (s), 1169 (m), 1143 (m), 1119 (m), 1089 (m), 1054 (m), 1012 (m), 928 (w), 885 (w), 847 (m), 803 (m), 732 (w), 703 (w), 662 (w), 630 (w), 577 (w), 548 (w), 521 (w), 483 (w), 445 (w). **TGA** (T_s = 25 °C, T_E = 700 °C, 10 °C/min, m = 9.75 mg) Stufen: 1, T = 179.3 °C (3%-Abbau), T_{MA} = 205.8 °C (1. Prozess), T_{MA} = 292.5 °C (2. Prozess), Gesamtmasseabbau: 7.32 mg (75.0%). **SDTA** (T_s = 25 °C, T_E = 700 °C, 10 °C/min, m = 9.75 mg) T_M(Onset) = 61.0 °C, T_M(max) = 65.0 °C (endotherm), T_{D1}(Onset) = 186.3 °C, T_{D1}(max) = 189.2 °C (endotherm), T_{D2}(Onset) = 202.1 °C, T_{D2}(max) = 210.0 °C (exotherm).

5.4.5.9 Darstellung von [RuMe(benzol)(bidmg)] (54)

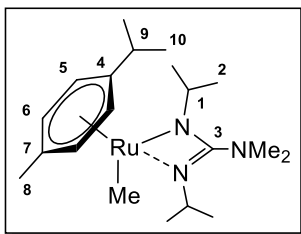


[RuCl(benzol)(bidmg)] (**51**) (200 mg, 0.52 mmol, 1.0 eq) wurde in THF (10 mL) vorgelegt und bei 0 °C mit einer MeLi-Lösung (1.725 M in Et₂O, 0.33 mL, 0.52 mmol, 1.0 eq) versetzt. Das Gemisch wurde für 16 Stunden gerührt, wobei es Raumtemperatur erreichen konnte. Das Filtrat wurde im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in *n*-Hexan (10 mL) aufgenommen. Die Suspension wurde über CELITE® filtriert und der Filterkuchen dabei mit weiteren Mengen an *n*-Hexan (10 mL) extrahiert. Nach Eintrocknen des Filtrats im Feinvakuum wurde die Zielverbindung aus dem Rückstand herauskondensiert (FV/45 °C), wobei [RuMe(benzol)(bidmg)] (**54**) als braunes Öl (92.9 mg, 0.25 mmol, 49%), welches nach einigen Stunden erstarrte, isoliert wurde.

Die Resonanz für das quartäre Kohlenstoffatom C-3 wurde im ¹³C-NMR-Experiment nicht detektiert.

¹H-NMR (C₆D₆, 300.2 MHz): 4.82 (s, 6 H, H-4), 3.69 (sept, 2 H, H-1), 2.48 (s, 6 H, NMe₂), 1.17 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6 H, ⁱPr), 1.16 (d, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 6 H, ⁱPr), 0.89 (s, 3 H, RuMe). **¹³C-NMR** (C₆D₆, 75.5 MHz): δ / ppm = 80.8 (C-4), 46.9 (C-1), 41.0 (NMe₂), 25.8 (C-2), 24.9 (C-2), 2.5 (RuMe). **HR-EI(+)-MS** berechnet für [M]⁺: m/z = 365.1405, gefunden: m/z = 365.1416. **Elementaranalyse** berechnet für C₁₆H₂₉N₃Ru (364.50 g/mol): berechnet (gefunden): C: 52.72% (53.05%), H: 8.02% (7.92%), N: 11.53% (11.46%). **IR** $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3065 (w), 2957 (m), 2921 (m), 2865 (m), 2785 (m), 1623 (w), 1597 (w), 1497 (vs), 1445 (s), 1415 (m), 1369 (m), 1352 (m), 1328 (m), 1277 (m), 1201 (m), 1162 (m), 1140 (m), 1117 (m), 1053 (s), 968 (m), 858 (w), 799 (w), 780 (m), 697 (w), 608 (w), 539 (w), 506 (w). **TGA** (T_S = 25 °C, T_E = 600 °C, 10 °C/min, m = 5.43 mg) Stufen: 1, T = 152.9 °C (3%-Abbau), T_{MA} = 189.6 °C, Gesamtmasseabbau: 3.61 mg (66.3%). **SDTA** (T_S = 25 °C, T_E = 600 °C, 10 °C/min, m = 5.43 mg) T_M(Onset) = 85.1 °C, T_M(max) = 89.6 °C (endotherm), T_D(Onset) = 180.7 °C, T_D(max) = 193.7 °C (exotherm).

5.4.5.10 Darstellung von [RuMe(*p*-cymol)(bidmg)] (55)

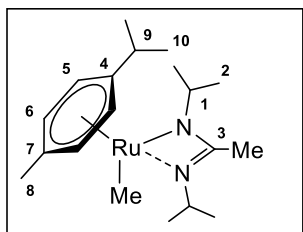


[RuCl(*p*-cymol)(bidmg)] (**52**) (300 mg, 0.68 mmol, 1.00 eq) wurde bei 0 °C in Et₂O (20 mL) gelöst und mit einer MeLi-Lösung (1.725 M in Et₂O, 0.40 mL, 0.68 mmol, 1.0 eq) in Et₂O (5 mL) versetzt. Das Gemisch wurde für 16 Stunden gerührt, wobei es sich langsam auf Raumtemperatur erwärmen konnte. Die flüchtigen Bestandteile der klaren, hellgelben Lösung wurden daraufhin im Feinvakuum entfernt, der Rückstand in *n*-Hexan (10 mL) aufgenommen und über einen Spritzenfilter filtriert. Das Filtrat wurde im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit und das gelartige Rohprodukt umkondensiert (FV/45 °C). Die Zielverbindung **55** konnte als gelb-braunfarbenes Öl (120 mg, 0.29 mmol, 43%) isoliert werden.

Aufgrund des flüssigen Aggregatzustandes der Verbindung mussten die Proben für die Elementaranalyse in zusätzlichen Übertiegeln eingeschlossen werden, was zum Einschluss von mehr Stickstoff und folglich zur Verfälschung dieses Messwertes führt.

¹H-NMR (C₆D₆, 300.2 MHz): 4.90 (d, ³J_{HH} = 5.5 Hz, 2 H, H-5), 4.26 (d, ³J_{HH} = 5.7 Hz, 2 H, H-6), 3.67 (sept, 2 H, H-1), 2.65 (sept, 1 H, H-9), 2.50 (s, 6 H, NMe₂), 2.02 (s, 3 H, H-8), 1.21 (d, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6 H, ⁱPr), 1.16 (d, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 6 H, ⁱPr), 0.97 (d, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 6 H, ⁱPr), 0.89 (s, 3 H, RuMe). **¹³C-NMR** (C₆D₆, 75.5 MHz): δ / ppm = 160.2 (C-3), 106.8 (C-4), 95.8 (C-7), 81.0 (C-6), 73.2 (C-5), 46.8 (C-1), 41.1 (NMe₂), 32.9 (C-10), 26.2 (C-2), 25.0 (C-2), 23.7 (C-8), 18.7 (C-9), 6.7 (RuMe). **HR-EI(+)-MS** berechnet für [M]⁺: m/z = 421.2031 m/z , gefunden: m/z = 421.2017. **Elementaranalyse** berechnet für C₂₀H₃₇N₃Ru (420.61 g/mol): berechnet (gefunden): C: 57.11% (57.07%), H: 8.87% (8.75%), N: 9.99% (10.79%). **IR** $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3051 (m), 2959 (m), 2924 (m), 2787 (w), 1504 (vs), 1447 (s), 1417 (m), 1373 (m), 1354 (m), 1328 (s), 1280 (w), 1203 (s), 1163 (s), 1145 (s), 1116 (m), 1084 (w), 1055 (s), 1004 (w), 969 (m), 835 (m), 802 (m), 655 (w), 540 (w), 503 (w), 446 (w). **TGA** (T_S = 25 °C, T_E = 600 °C, 10 °C/min, m = 10.0 mg) Stufen: 1, T = 166.7 °C (3%-Abbau), T_{MA} = 198.9 °C, Gesamtmasseabbau: 5.92 mg (59.2%). **SDTA** (T_S = 25 °C, T_E = 600 °C, 10 °C/min, m = 9.40 mg) T_D(Onset) = 160.4 °C, T_D(max) = 196.1 °C (exotherm).

5.4.5.11 Darstellung von [RuMe(*p*-cymol)(bima)] (56)

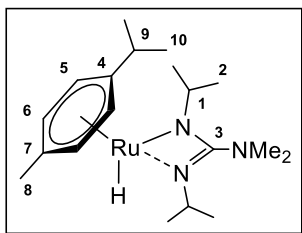


[RuCl(*p*-cymol)(bima)] (**53**) (632 mg, 1.53 mmol, 1.0 eq) wurde in Et₂O (20 mL) vorgelegt und bei 0 °C mit MeLi (1.725 M in Et₂O, 0.96 mL, 1.53 mmol, 1.0 eq) versetzt. Das Gemisch wurde für 16 Stunden gerührt, wobei es Raumtemperatur erreichen konnte und anschließend über CELITE® filtriert. Der Filterkuchen wurde mit weiteren Mengen an Et₂O (15 mL) extrahiert und das Filtrat im Feinvakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Mittels Kondensation

(FV/110 °C) konnte [RuMe(*p*-cymol)(bima)] (**56**) aus dem Rückstand als gelbes Öl (216 mg, 0.55 mmol, 36%) isoliert werden.

Aufgrund des flüssigen Aggregatzustandes der Verbindung mussten die Proben für die Elementaranalyse in zusätzlichen Übertiegeln eingeschlossen werden, was zum Einschluss von mehr Stickstoff und folglich zur Verfälschung dieses Messwertes führt.

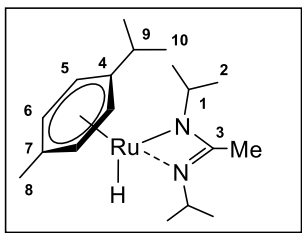
¹H-NMR (C₆D₆, 300.2 MHz): 4.85 (d, ³J_{HH} = 5.7 Hz, 2 H, H-5), 4.21 (d, ³J_{HH} = 5.7 Hz, 2 H, H-6), 3.37 (sept, 2 H, H-1), 2.70 (sept, 1 H, H-9), 2.04 (s, 3 H, Me), 1.42 (s, 3 H, H-8), 1.23 (d, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 6 H, ⁱPr), 1.11 (d, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 6 H, ⁱPr), 1.05 (s, 3 H, RuMe), 0.91 (d, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 6 H, ⁱPr). **¹³C-NMR** (C₆D₆, 75.5 MHz): δ / ppm = 164.7 (C-3), 106.8 (C-4), 96.7 (C-7), 80.7 (C-6), 72.9 (C-5), 47.5 (C-1), 32.7 (Me), 26.1 (C-10), 25.2 (C-2), 23.8 (C-2), 18.7 (C-8), 12.2 (C-9), 5.4 (RuMe). **HR-EI(+)-MS** berechnet für [M]⁺: m/z = 392.1766, gefunden: m/z = 392.1751. **Elementaranalyse** berechnet für C₁₉H₃₄N₂Ru (391.57 g/mol): berechnet (gefunden): C: 58.28% (57.59%), H: 8.75% (8.67%), N: 7.15% (11.30%). **IR** $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3052 (w), 2958 (vs), 2924 (s), 2865 (s), 2791 (w), 2594 (w), 1651 (w), 1521 (vs), 1447 (m), 1373 (m), 1356 (m), 1329 (s), 1274 (w), 1217 (s), 1168 (m), 1145 (m), 1116 (m), 1083 (w), 1054 (m), 1012 (m), 921 (w), 886 (w), 836 (m), 803 (w), 655 (w), 628 (w), 567 (w), 545 (w), 501 (w), 443 (w), 420 (w). **TGA** (T_S = 25 °C, T_E = 600 °C, 10 °C/min, m = 10.8 mg) Stufen: 1, T = 100.2 °C (3%-Abbau), T_{MA} = 229.0 °C, Gesamtmasseabbau: 8.71 mg (80.6%). **SDTA** (T_S = 25 °C, T_E = 600 °C, 10 °C/min, m = 10.8 mg) T_D(Onset) = 163.5 °C, T_D(max) = 211.3 °C (endotherm).

5.4.5.12 Darstellung von [RuH(*p*-cymol)(bidmg)] (57)

[RuCl(*p*-cymol)(bidmg)] (**52**) (0.40 g, 0.91 mmol, 1.00 eq) und LiAlH₄ (10.0 mg, 0.27 mmol, 0.30 eq) wurden vorgelegt und in THF (20 mL) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ suspendiert. Das Gemisch wurde für 16 Stunden gerührt, wobei es sich langsam auf Raumtemperatur erwärmen konnte. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Feinvakuum entfernt, der Rückstand in *n*-Hexan (10 mL) aufgenommen und über CELITE® filtriert. Das Filtrat wurde im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit und die Zielverbindung aus dem Rückstand herauskondensiert (FV/45 $^{\circ}\text{C}$), wobei [RuH(*p*-cymol)(bidmg)] (**57**) als intensiv gelbe Flüssigkeit (0.17 g, 0.42 mmol, 46%) isoliert werden konnte.

Aufgrund des flüssigen Aggregatzustandes der Verbindung mussten die Proben für die Elementaranalyse in zusätzlichen Übertiegeln eingeschlossen werden, was zum Einschluss von mehr Stickstoff und folglich zur Verfälschung dieses Messwertes führt.

¹H-NMR (C₆D₆, 300.2 MHz): 4.83 (d, ³J_{HH} = 5.0 Hz, 2 H, H-5), 4.73 (d, ³J_{HH} = 5.3 Hz, 2 H, H-6), 3.52 (sept, 2 H, H-1), 2.61 (sept, 2 H, H-9), 2.41 (s, 6 H, NMe₂), 2.20 (s, 3 H, H-8), 1.32 (d, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6 H, ^tPr), 1.16 (d, ³J_{HH} = 6.1 Hz, 6 H, ^tPr), 1.01 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 6 H, ^tPr), -4.66 (s, 1 H, RuH). **¹³C-NMR** (C₆D₆, 75.5 MHz): δ / ppm = 160.1 (C-3), 105.7 (C-4), 96.7 (C-7), 77.0 (C-6), 76.2 (C-5), 46.2 (C-1), 40.2 (NMe₂), 33.4 (C-10), 26.5 (C-2), 25.6 (C-2), 24.2 (C-8), 21.2 (C-9). **HR-EI(+)-MS** berechnet für [M]⁺: m/z = 407.1875, gefunden: m/z = 407.1888. **Elementaranalyse** berechnet für C₁₉H₃₅N₃Ru (406.58 g/mol): berechnet (gefunden): C: 56.13% (56.36%), H: 8.68% (8.67%), N: 10.34% (11.23%). **IR** $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3052 (w), 2959 (vs), 2918 (s), 2864 (s), 2788 (m), 1884 (m), 1638 (w), 1493 (vs), 1445 (s), 1411 (s), 1371 (m), 1352 (m), 1329 (m), 1282 (w), 1198 (s), 1166 (m), 1142 (m), 1117 (m), 1083 (w), 1054 (vs), 1004 (w), 971 (m), 834 (s), 803 (m), 677 (m), 539 (m), 444(w). **TGA** (T_S = 25 $^{\circ}\text{C}$, T_E = 600 $^{\circ}\text{C}$, 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, m = 15.1 mg) Stufen: 1, T = 119.5 $^{\circ}\text{C}$ (3%-Abbau), T_{MA} = 167.6 $^{\circ}\text{C}$, Gesamtmasseabbau: 7.55 mg (50.0%). **SDTA** (T_S = 25 $^{\circ}\text{C}$, T_E = 600 $^{\circ}\text{C}$, 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, T = 15.1 mg) T_D(Onset) = 161.0 $^{\circ}\text{C}$, T_D(max) = 169.7 $^{\circ}\text{C}$ (exotherm).

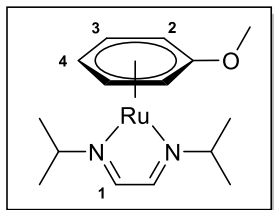
5.4.5.13 Darstellung von [RuH(*p*-cymol)(bima)] (58)

[RuCl(*p*-cymol)(bima)] (**53**) (440 mg, 1.07 mmol, 1.0 eq) und LiAlH₄ (20.0 mg, 0.53 mmol, 0.5 eq) wurden in THF (40 mL) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgelegt und über einen Zeitraum von 16 Stunden gerührt, wobei das Gemisch Raumtemperatur erreichen konnte. Anschließend wurde zur Vervollständigung des Umsatzes zusätzlich für 24 Stunden unter Rückflussbedingungen erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden in Feinvakuum entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan (15 mL) aufgenommen und über CELITE® filtriert. Der Filterkuchen wurde mit weiteren Mengen an *n*-Hexan (10 mL) extrahiert und das Filtrat anschließend im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit. Die Verbindung [RuH(*p*-cymol)(bima)] (**58**) wurde aus dem Rückstand im Feinvakuum bei 100 $^{\circ}\text{C}$ als braunes Öl (117 mg, 0.31 mmol, 29%) herauskondensiert.

Aufgrund des flüssigen Aggregatzustandes der Verbindung mussten die Proben für die Elementaranalyse in zusätzlichen Übertiegeln eingeschlossen werden, was zum Einschluss von mehr Stickstoff und folglich zur Verfälschung dieses Messwertes führt. Eine hochaufgelöste Masse der Verbindung konnte aufgrund der starken Zersetzungstendenz des Komplexes nicht erhalten werden.

¹H-NMR (C₆D₆, 300.2 MHz): 4.78 (d, ³J_{HH} = 5.7 Hz, 2 H, H-6), 4.71 (d, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 2 H, H-5), 3.23 (sept, 2 H, H-1), 2.64 (sept, 1 H, H-9), 2.22 (s, 3 H, Me), 1.34 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6 H, ⁱPr), 1.30 (s, 3 H, H-8), 1.26 (d, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 6 H, ⁱPr), 1.13 (d, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 6 H, ⁱPr), -3.99 (s, 1 H, RuH). **¹³C-NMR** (C₆D₆, 75.5 MHz): δ / ppm = 165.7 (C-3), 105.4 (C-4), 97.7 (C-7), 77.1 (C-6), 75.4 (C-5), 47.1 (C-1), 33.4 (Me), 26.4 (C-10), 25.5 (C-2), 24.4 (C-2), 21.3 (C-8), 10.9 (C-9). **Elementaranalyse** berechnet für C₁₈H₃₂N₂Ru (377.54 g/mol): berechnet (gefunden): C: 57.27% (57.45%), H: 8.54% (8.41%), N: 7.42% (10.05%). **IR** $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3052 (w), 3052 (vs), 2960 (m), 2922 (m), 2866 (m), 1878 (m), 1649 (w), 1516 (vs), 1447 (m), 1373 (m), 1355 (m), 1331 (m), 1272 (w), 1217 (m), 1172 (m), 1146 (m), 1118 (m), 1083 (m), 1054 (w), 1016 (m), 835 (m), 812 (m), 678 (w), 624 (w), 594 (w), 544 (m), 478 (w), 448 (w). **TGA** (T_S = 25 °C, T_E = 700 °C, 10 °C/min, m = 10.1 mg) Stufen: 1, T = 130.6 °C (3%-Abbau), T_{MA} = 194.1 °C, Gesamtmasseabbau: 8.39 mg (80.2%). **SDTA** (T_S = 25 °C, T_E = 700 °C, 10 °C/min, m = 6.50 mg) T_D(Onset) = 183.6 °C, T_D(max) = 192.4 °C (exotherm).

5.4.5.14 Darstellung von [Ru(anisol)(ⁱPrDAD)] (61)

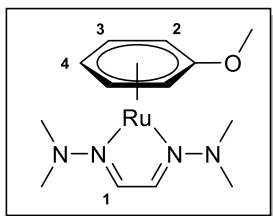


Unter Schutzgasbedingungen wurden [RuCl₂(anisol)]₂ (**60**) (96.0 mg, 0.17 mmol, 1.0 eq), ⁱPrDAD (**23**) (48.0 mg, 0.34 mmol, 2.0 eq) und K₂CO₃ (141 mg, 1.02 mmol, 6.0 eq) in ⁱPrOH (10 mL) aufgenommen und für 16 Stunden unter Rückflussbedingungen gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum wurde der Rückstand in *n*Hexan (15 mL) aufgenommen und über CELITE® filtriert.

Der Filterkuchen wurde mit *n*Hexan (20 mL) extrahiert. Das Filtrat wurde im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit und [Ru(anisol)(ⁱPrDAD)] (**61**) als rot-orangener Feststoff (37.0 mg, 0.11 mmol, 31%) erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆, 300.2 MHz): δ / ppm = 7.08 (s, 2 H, H-1), 4.94 (d, ³J_{HH} = 6.1 Hz, 2 H, H-2), 4.87 (t, ³J_{HH} = 5.1 Hz, 1 H, H-4), 4.65 (t, ³J_{HH} = 5.7 Hz, 2 H, H-3), 4.47 (sept, 2 H, ⁱPr), 3.25 (s, 3 H, OMe), 1.43 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 12 H, ⁱPr). **¹³C-NMR** (C₆D₆, 75.5 MHz): δ / ppm = 131.1 (C-1), 100.4 (C_q), 74.9, 73.6, 71.9, 65.6, 62.8 (ⁱPr), 56.5 (OMe), 25.0 (ⁱPr). **HR-EI(+)-MS** berechnet für [M]⁺: *m/z* = 350.0932, gefunden: *m/z* = 350.1124. **Elementaranalyse** berechnet für C₁₅H₂₄N₂ORu (349.44 g/mol): berechnet (gefunden): C: 51.56% (47.04%), H: 6.92% (6.62%), N: 8.02% (8.72%). **IR** $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3053 (w), 2965 (m), 2918 (m), 2821 (w), 1657 (w), 1559 (w), 1507 (s), 1445 (m), 1427 (m), 1249 (m), 1222 (vs), 1167 (s), 1080 (m), 1040 (m), 1013 (m), 976 (m), 926 (w), 891 (w), 811 (m), 768 (m), 613 (m), 543 (w), 513 (w). **TGA** (T_S = 25 °C, T_E = 700 °C, 10 °C/min, m = 6.70 mg) Stufen: 1, T = 154.8 °C (3%-Abbau), T_{MA} = 252.9 °C, Gesamtmasseabbau: 5.75 mg (85.8%). **SDTA** (T_S = 25 °C, T_E = 700 °C, 10 °C/min, m = 6.70 mg) T_M(Onset) = 91.6 °C, T_M(max) = 95.4 °C (endotherm), T_D(Onset) = n. b., T_D(max) = n. b. **RPD** (Rückstand aus TGA-Analyse) 2θ_{Li⁺[113]}/° (2θ_{obs}/°): 38.39 (38.37), 43.72 (42.13), 44.01 (43.99), 58.33 (58.35), 69.41 (69.37), 78.30 (78.36), 82.22 (n. b.), 84.71 (84.57), 85.96 (85.77), 92.04 (n. b.), 97.09 (n. b.) → Nachweis: elementares Ruthenium.

5.4.5.15 Darstellung von [Ru(anisol)^(NMe₂DAD)] (**62**)



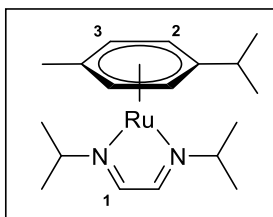
Unter Schutzgasbedingungen wurden [RuCl₂(anisol)]₂ (**60**) (500 mg, 0.89 mmol, 1.0 eq), ^{NMe₂}DAD (**24**) (254 mg, 1.79 mmol, 2.0 eq) und K₂CO₃ (1.48 g, 10.7 mmol, 6.0 eq) in ^tPrOH (10 mL) aufgenommen und für 16 Stunden unter Rückflussbedingungen gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum wurde der Rückstand in *n*Hexan (15 mL) aufgenommen und über CELITE® filtriert.

Der Filterkuchen wurde mit *n*Hexan (20 mL) extrahiert. Das Filtrat wurde im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit und flüchtige Verunreinigungen mittels Sublimation (FV/40 °C) entfernt. Als Rückstand wurde [Ru(anisol)^(NMe₂DAD)] (**62**) als roter, kristalliner Feststoff (83.0 mg, 0.24 mmol, 27%) erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆, 300.2 MHz): δ / ppm = 7.31 (s, 2 H, H-1), 5.33 (d, ³J_{HH} = 5.3 Hz, 2 H, H-2), 4.87 (t, ³J_{HH} = 5.1 Hz, 1 H, H-4), 4.65 (t, ³J_{HH} = 5.7 Hz, 2 H, H-3), 3.29 (s, 3 H, OMe), 2.75 (s, 12 H, NMe₂). **¹³C-NMR** (C₆D₆, 75.5 MHz): δ / ppm = 130.4 (C-1), 73.8 (C-4), 72.4 (C-3), 66.6 (C-2), 56.4 (OMe), 48.1 (NMe₂). **HR-EI(+)-MS** berechnet für [M]⁺: m/z = 352.0827, gefunden: m/z = 352.0845. **Elementaranalyse** berechnet für C₁₃H₂₂N₄ORu (351.42 g/mol): berechnet (gefunden): C: 44.43% (45.63%), H: 6.31% (6.28%), N: 15.94% (15.39%). **IR** $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3046 (w), 2973 (w), 2933 (m), 2853 (m), 2812 (m), 2771 (m), 1508 (m), 1435 (s), 1267 (m), 1227 (vs), 1169 (m), 1130 (m), 1009 (s), 919 (m), 886 (m), 858 (m), 814 (m), 769 (m), 738 (m), 637 (w), 614 (w), 553 (w), 473 (w), 447 (w), 417 (w). **TGA** (T_S = 25 °C, T_E = 700 °C, 10 °C/min, m = 11.5 mg) Stufen: 2, T = 177.1 °C (3%-Abbau), Stufe 1: T_{MA} = 239.9 °C, Stufe 2: T_{MA} = 508.3 °C, Gesamtmasseabbau: 8.26 mg (71.8%). **SDTA** (T_S = 25 °C, T_E = 700 °C, 10 °C/min, m = 11.5 mg) T_M(Onset) = 60.1 °C, T_M(max) = 70.2 °C (endotherm), T_{D1}(Onset) = 217.2 °C, T_{D1}(max) = 239.6 °C (exotherm), T_{D2}(Onset) = 483.5 °C, T_{D2}(max) = 516.2 °C (exotherm). **RPD** (Rückstand aus TGA-Analyse) 2 $\theta_{\text{Lit}}^{[113]}/^\circ$ (2 $\theta_{\text{obs}}/^\circ$): 38.39 (38.34), 43.72 (42.09), 44.01 (43.99), 58.33 (58.26), 69.41 (69.37), 78.30 (78.28), 82.22 (n. b.), 84.71 (84.68), 85.96 (85.87), 92.04 (n. b.), 97.09 (n. b.) → Nachweis: elementares Ruthenium.

5.4.5.16 Darstellung von [Ru(*p*-cymol)^(iPrDAD)] (**63**)^[73]

Komplex **63** wird in einem koreanischen Patent^[73] beansprucht, in welchem weder die Darstellung noch analytische Daten beschrieben werden. Die Synthesestrategie für andere dort beschriebene Zielverbindungen weicht von der eigenen ab.



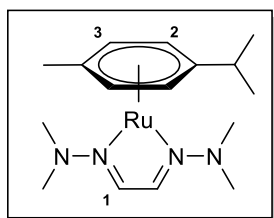
[RuCl₂(*p*-cymol)]₂ (1.00 g, 1.63 mmol, 1.0 eq) und Zink-Pulver (426 mg, 6.53 mmol, 4.0 eq) wurden in THF (30 mL) vorgelegt und mit ^{iPr}DAD (**23**) (763 mg, 5.44 mmol, 4.0 eq) versetzt. Das Gemisch wurde für 5 Stunden bei 60 °C gerührt, wobei es sich dunkelrot verfärbte. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum wurde der Rückstand in Toluol (15 mL) aufgenommen, für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und dann über CELITE® filtriert. Der Feststoff wurde dabei

mehrmals mit Toluol extrahiert (40 mL), bis kein rötliches Filtrat mehr erhalten wurde. Nach Eintrocknen des Filtrats im Feinvakuum wurde die Zielverbindung im dynamischen Feinvakuum bei einer Ölbadtemperatur von 120 °C aus dem Rückstand herauskondensiert. [Ru(*p*-cymol)^(iPrDAD)] (**63**) konnte als dunkelrote Flüssigkeit

(283 mg, 0.75 mmol, 23%) erhalten werden, welche vollständig auskristallisierte und bei Raumtemperatur als Feststoff vorlag.

¹H-NMR (C₆D₆, 300.2 MHz): δ / ppm = 7.03 (s, 2 H, H-1), 4.62 (s, 4 H, H-2 + H-3), 4.49 (sept, 2 H, ⁱPr), 2.43 (sept, 1 H, ⁱPr), 2.10 (s, 3 H, Me), 1.45 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 12 H, ⁱPr), 1.15 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 6 H, ⁱPr). **¹³C-NMR** (C₆D₆, 75.5 MHz): δ / ppm = 130.5 (C-1), 100.5 (C_q), 88.6 (C_q), 75.4 (C-3), 73.4 (C-2), 62.9 (ⁱPr), 32.6 (ⁱPr), 24.8 (ⁱPr), 21.1 (Me). **HR-EI(+)-MS** berechnet für [M]⁺: m/z = 376.1453, gefunden: m/z = 376.1443. **Elementaranalyse** berechnet für C₁₈H₃₀N₂Ru (375.52 g/mol): berechnet (gefunden): C: 57.57% (57.48%), H: 8.05% (7.87%), N: 7.46% (7.99%). **IR** $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3077 (w), 3049 (w), 2959 (s), 2921 (m), 2860 (m), 1815 (w), 1632 (w), 1517 (m), 1439 (m), 1372 (m), 1354 (m), 1319 (m), 1243 (s), 1216 (vs), 1164 (s), 1140 (m), 1114 (m), 1081 (m), 1044 (m), 905 (m), 859 (m), 834 (m), 795 (m), 717 (vs), 636 (m), 613 (m), 544 (m), 420 (w). **TGA** (T_s = 25 °C, T_E = 700 °C, 10 °C/min, m = 11.8 mg) Stufen: 1, T = 185.6 °C (3%-Abbau), T_{MA} = 266.8 °C, Gesamtmasseabbau: 11.5 mg (97.1%). **SDTA** (T_s = 25 °C, T_E = 700 °C, 10 °C/min, m = 11.8 mg) T_M(Onset) = 38.0 °C, T_M(max) = 42.3 °C (endotherm), T_D(Onset) = 231.0 °C, T_D(max) = 268.3 °C (exotherm).

5.4.5.17 Darstellung von [Ru(*p*-cymol)(^{NMe₂}DAD)] (64)



[RuCl₂(*p*-cymol)]₂ (40.0 g, 65.3 mmol, 1.0 eq) und Zink-Pulver (20.0 g, 306 mmol, *exx.*) wurden in einem Schutzgaskolben vorgelegt und mit THF (200 mL) versetzt. Unter Rühren wurde ^{NMe₂}DAD (**24**) (37.15 g, 261 mmol, 4.0 eq) zugegeben und das Gemisch für fünf Stunden bei 60 °C gerührt, wobei es sich dunkelrot verfärbte. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum wurde der Rückstand in Toluol (100 mL) aufgenommen, für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und

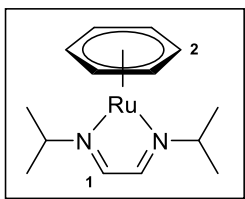
dann über CELITE® filtriert. Der Feststoff wurde dabei mehrmals mit Toluol extrahiert (insgesamt: 600 mL), bis kein rötliches Filtrat mehr erhalten wurde. Nach Eintrocknen des Filtrats im Feinvakuum konnte die Zielverbindung über eine Etherbrücke im Feinvakuum bei einer Ölbadtemperatur von 120 °C isoliert werden. [Ru(*p*-cymol)(^{NMe₂}DAD)] (**64**) wurde als dunkelrote Flüssigkeit (30.8 g, 81.6 mmol, 62%) erhalten, welche letztlich vollständig auskristallisiert und bei Raumtemperatur als Feststoff vorlag

¹H-NMR (C₆D₆, 300.2 MHz): δ / ppm = 7.22 (s, 2 H, H-1), 5.08 (s, 4 H, H-2, H-3), 2.78 (s, 12 H, NMe₂), 2.52 (sept, 1 H, ⁱPr), 2.13 (s, 3 H, Me), 1.15 (d, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6 H, ⁱPr). **¹³C-NMR** (C₆D₆, 75.5 MHz): δ / ppm = 129.5 (C-1), 101.9 (C_q), 90.2 (C_q), 76.5 (C-3), 74.5 (C-2), 48.0 (NMe₂), 32.8 (ⁱPr), 24.8 (ⁱPr), 21.2 (Me). **HR-EI(+)-MS** berechnet für [M]⁺: m/z = 378.1357, gefunden: m/z = 378.1352. **Elementaranalyse** berechnet für C₁₆H₂₈N₄Ru (377.50 g/mol): berechnet (gefunden): C: 44.43% (45.63%), H: 6.31% (6.28%), N: 15.94% (15.39%). **IR** $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2959 (m), 2926 (m), 2840 (m), 2804 (m), 2759 (m), 1727 (w), 1648 (w), 1507 (m), 1435 (s), 1379 (m), 1355 (m), 1355 (m), 1316 (m), 1269 (vs), 1192 (m), 1141 (m), 1081 (m), 1026 (m), 924 (m), 865 (m), 840 (s), 796 (m), 720 (vs), 689 (m), 655 (w), 639 (w), 470 (w). **TGA** (T_s = 25 °C, T_E = 600 °C, 10 °C/min, m = 12.3 mg) Stufen: 2, T = 186.8 °C (3%-Abbau), Stufe 1: T_{MA} = 245.0 °C (71.0%), Stufe 2: T_{MA} = 502.5 °C (5.8%), Gesamtmasseabbau: 9.45 mg (76.9%). **SDTA** (T_s = 25 °C, T_E = 600 °C, 10 °C/min, m = 12.3 mg): T_M(Onset) = 54.7 °C, T_M(max) = 59.1 °C (endotherm), T_{D1}(Onset) = 214.2 °C, T_{D1}(max) = 237.2 °C (exotherm), T_{D2}(Onset) = n. b., T_{D2}(max) = n. b. **RPD** (Rückstand aus TGA-Analyse) 2Θ_{Lit}^[113]/°

($2\theta_{\text{obs}} / ^\circ$): 38.39 (38.38), 43.72 (42.15), 44.01 (43.99), 58.33 (58.30), 69.41 (69.37), 78.30 (78.34), 82.22 (n. b.), 84.71 (84.65), 85.96 (85.92), 92.04 (n. b.), 97.09 (n. b.) → Nachweis: elementares Ruthenium.

5.4.5.18 Darstellung von [Ru(benzol)(ⁱPrDAD)] (**65**)^[72]

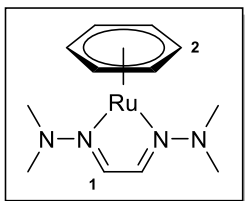
Komplex **65** wird in einem Patent^[72] beansprucht, wobei die Synthesestrategie an jene von TOM DIECK *et al.*^[69] angelehnt ist. Letztere beschreiben jedoch eine in Bezug auf das Diazadien anders substituierte Zielverbindung. Die Darstellung weicht von der hier beschriebenen deutlich ab.



[RuCl₂(benzol)]₂ (800 mg, 1.60 mmol, 1.0 eq) und Zink (418 mg, 6.40 mmol, 4.0 eq) wurden in THF (30 mL) vorgelegt und unter Rühren mit ⁱPrDAD (**24**) (897 mg, 6.40 mmol, 4.0 eq) versetzt. Das Gemisch wurde für 5 Stunden bei 60 °C gerührt, wobei eine Färbung ins Dunkelrote beobachtet werden konnte. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum wurde der Rückstand in Toluol (15 mL) aufgenommen, für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und dann über CELITE® filtriert. Der Feststoff wurde dabei mehrmals mit Toluol extrahiert (40 mL), bis kein rötliches Filtrat mehr erhalten wurde. Nach Eintrocknen des Filtrats im Feinvakuum wurde die Zielverbindung im dynamischen Feinvakuum bei einer Ölbadtemperatur von 120 °C aus dem erhaltenen Rückstand herauskondensiert. [Ru(benzol)(ⁱPrDAD)] (**65**) konnte als dunkelrote Flüssigkeit (466 mg, 1.46 mmol, 46%) erhalten werden, welche letztlich vollständig auskristallisiert und bei Raumtemperatur als Feststoff vorliegt.

¹H-NMR (C₆D₆, 300.2 MHz): δ / ppm = 7.05 (s, 2 H, H-1), 4.83 (s, 6 H, H-2), 4.39 (sept, 2 H, ⁱPr), 1.41 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 12 H, ⁱPr). **¹³C-NMR** (C₆D₆, 75.5 MHz): δ / ppm = 131.5 (C-1), 74.9 (C-2), 63.4 (ⁱPr), 24.9 (ⁱPr). **HR-EI(+)-MS** berechnet für [M]⁺: m/z = 320.0827, gefunden: m/z = 320.0805. **Elementaranalyse** berechnet für C₁₄H₂₂N₂Ru (319.41 g/mol): berechnet (gefunden): C: 52.64% (52.65%), H: 6.94% (6.89%), N: 8.77% (8.98%). **IR** $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3047 (w), 2959 (m), 2922 (m), 2859 (m), 1838 (w), 1726 (m), 1641 (w), 1510 (m), 1433 (m), 1353 (m), 1276 (m), 1247 (s), 1216 (vs), 1168 (s), 1118 (s), 1072 (m), 996 (m), 904 (m), 793 (m), 718 (s), 614 (m), 546 (m). **TGA** (T_S = 25 °C, T_E = 700 °C, 10 °C/min, m = 12.0 mg) Stufen: 1, T = 185.8 °C (3%-Abbau), T_D(Onset) = 222.8 °C, T_D(max) = 268.4 °C, Stufe 2: T_{D2}(Onset) = 465.4 °C, Gesamtmasseabbau: 11.8 mg (98.0%). **SDTA** (T_S = 25 °C, T_E = 700 °C, 10 °C/min, m = 12.0 mg): T_M(Onset) = 101.6 °C, T_M(max) = 106.7 °C (endotherm), T_D(Onset) = 250.0 °C, T_D(max) = 271.1 °C (exotherm).

5.4.5.19 Darstellung von [Ru(benzol)(^{NMe2}DAD)] (**66**)



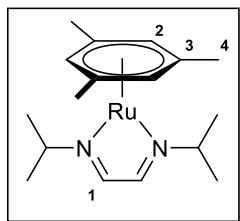
[RuCl₂(benzol)]₂ (400 mg, 0.80 mmol, 1.0 eq) und Zink-Pulver (209 mg, 3.20 mmol, 4.0 eq) wurden in THF (15 mL) vorgelegt und unter Rühren mit ^{NMe2}DAD (**25**) (455 mg, 3.20 mmol, 4.0 eq) in THF (5 mL) versetzt. Das Gemisch wurde für 5 Stunden bei 60 °C gerührt, wobei es sich dunkelrot verfärbte. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum wurde der Rückstand in Toluol (15 mL) aufgenommen, für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und dann über CELITE® filtriert. Der Feststoff

wurde dabei mehrmals mit Toluol extrahiert (40 mL), bis kein rötliches Filtrat mehr erhalten wurde. Nach Eintrocknen des Filtrats im Feinvakuum wurde die Zielverbindung im dynamischen Feinvakuum bei einer Ölbadtemperatur von 120 °C aus dem erhaltenen Rückstand herauskondensiert. [Ru(benzol)(^NMe₂DAD)] (**66**) konnte als dunkelrote Flüssigkeit (153 mg, 0.48 mmol, 60%) erhalten werden, welche letztlich vollständig auskristallisiert und bei Raumtemperatur als Feststoff vorlag.

Im erhaltenen SDTA-Experiment wurden zwei endotherme Signale erhalten, welche beide einen Schmelzprozess anzeigen könnten. Mittels optischer Schmelzpunktbestimmung konnte das zweite Signal eindeutig einem solchen Prozess zugeordnet werden, wohingegen im Temperaturbereich des ersten Signals keine Veränderung der Probe erkennbar war.

¹H-NMR (C₆D₆, 300.2 MHz): δ / ppm = 7.31 (s, 2 H, H-1), 5.19 (s, 6 H, H-2), 2.71 (s, 12 H, NMe₂). **¹³C-NMR** (C₆D₆, 75.5 MHz): δ / ppm = 131.2 (C-1), 75.7 (C-2), 48.1 (NMe₂). **HR-EI(+)-MS** berechnet für [M]⁺: m/z = 322.0731, gefunden: m/z = 322.0733. **Elementaranalyse** berechnet für C₁₂H₂₀N₄Ru (321.39 g/mol): berechnet (gefunden): C: 44.85% (44.84%), H: 6.27% (6.26%), N: 17.43% (17.85%). **IR** $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2936 (m), 2829 (m), 2798 (m), 2756 (m), 1648 (w), 1501 (m), 1448 (m), 1429 (s), 1256 (s), 1227 (m), 1205 (m), 1139 (m), 966 (s), 909 (m), 865 (m), 797 (vs), 712 (s), 684 (m), 599 (m), 541 (w), 457 (w), 413 (m). **TGA** (T_S = 25 °C, T_E = 700 °C, 10 °C/min, m = 10.7 mg) Stufen: 2, T = 192.2 °C (3%-Abbau), Stufe 1: T_{D1}(Onset) = 221.2 °C, T_{D1}(max) = 258.5 °C, Stufe 2: T_{D2}(Onset) = 465.4 °C, T_{D2}(max) = 507.4 °C, Gesamtmasseabbau: 9.01 mg (81.2%). **SDTA** (T_S = 25 °C, T_E = 700 °C, 10 °C/min, m = 10.7 mg): T(Onset) = 56.8 °C, T(max) = 60.0 °C (endotherm), T_M(Onset) = 84.2 °C, T_M(max) = 86.5 °C (endotherm), T_{D1}(Onset) = 224.7 °C, T_{D1}(max) = 246.1 °C (exotherm). **Schmelzpunktbestimmung** (N₂, T_S = 50 °C, T_E = 100 °C, 2 °C/min): T_M = 85.3 °C. **RPD** (Rückstand aus TGA-Analyse) 2 $\Theta_{\text{Lit}}^{[113]}/^\circ$ (2 $\Theta_{\text{obs}}/^\circ$): 38.39 (38.61), 43.72 (42.27), 44.01 (43.89), 58.33 (58.27), 69.41 (69.22), 78.30 (78.36), 82.22 (n. b.), 84.71 (84.66), 85.96 (85.41), 92.04 (n. b.), 97.09 (n. b.) → Nachweis: elementares Ruthenium.

5.4.5.20 Darstellung von [Ru(mesitylen)(ⁱPrDAD)] (**67**)



[RuCl₂(mesitylen)]₂ (800 mg, 1.37 mmol, 1.0 eq) und Zink-Pulver (358 mg, 5.48 mmol, 4.0 eq) wurden in THF (15 mL) vorgelegt und unter Rühren mit ⁱPrDAD (**23**) (767 mg, 5.48 mmol, 4.0 eq) versetzt. Das Gemisch wurde für 5 Stunden bei 60 °C gerührt, wobei es sich dunkelrot verfärbte. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum wurde der Rückstand in Toluol (20 mL) aufgenommen und über CELITE® filtriert. Der Feststoff wurde dabei mehrmals mit Toluol extrahiert (40 mL), bis kein

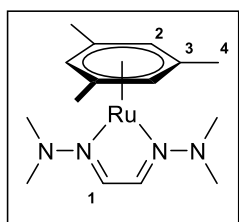
rötliches Filtrat mehr erhalten wurde. Nach Eintrocknen des Filtrats im Feinvakuum wurde die Zielverbindung im dynamischen Feinvakuum bei einer Ölbadtemperatur von 120 °C aus dem erhaltenen Rückstand herauskondensiert. [Ru(mesitylen)(ⁱPrDAD)] (**67**) konnte als orange-rote Flüssigkeit (305 mg, 0.84 mmol, 61%) erhalten werden, welche vollständig auskristallisiert und bei Raumtemperatur als orangener Feststoff vorliegt.

¹H-NMR (C₆D₆, 300.2 MHz): δ / ppm = 7.06 (s, 2 H, H-1), 4.76 (s, 3 H, H-2), 4.53 (sept, 2 H, ⁱPr), 2.04 (s, 9 H, H-4), 1.44 (d, ³J_{HH} = 6.80 Hz, 12 H, ⁱPr). **¹³C-NMR** (C₆D₆, 75.5 MHz): δ / ppm = 129.4 (C-1), 85.8 (C-3), 78.1 (C-2), 61.4 (ⁱPr), 24.7 (ⁱPr), 20.3 (C-4). **HR-EI(+)-MS** berechnet für [M]⁺: m/z = 362.1296, gefunden:

$m/z = 362.1313$.

Elementaranalyse berechnet für $C_{17}H_{28}N_2Ru$ (361.50 g/mol): berechnet (gefunden): C: 56.48% (56.04%), H: 7.81% (7.61%), N: 7.75% (8.23%). **IR** $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2963 (m), 2917 (w), 2859 (w), 1635 (w), 1516 (m), 1441 (m), 1371 (w), 1244 (s), 1217 (vs), 1166 (m), 1028 (m), 984 (m), 874 (m), 712 (vs), 615 (w), 564 (w), 509 (w), 475 (w). **TGA** ($T_S = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $T_E = 900\text{ }^\circ\text{C}$, $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, $m = 13.6\text{ mg}$) Stufen: 1, $T = 175.1\text{ }^\circ\text{C}$ (3%-Abbau), $T_{MA} = 266.5\text{ }^\circ\text{C}$, Gesamtmasseabbau: 12.5 mg (91.9%). **SDTA** ($T_S = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $T_E = 900\text{ }^\circ\text{C}$, $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, $m = 13.6\text{ mg}$): $T_M(\text{Onset}) = 122.6\text{ }^\circ\text{C}$, $T_M(\text{max}) = 126.7\text{ }^\circ\text{C}$, $T_D(\text{Onset}) = 241.0\text{ }^\circ\text{C}$, $T_D(\text{max}) = 167.7\text{ }^\circ\text{C}$.

5.4.5.21 Darstellung von $[Ru(\text{mesitylen})(\text{NMe}_2\text{DAD})]$ (**68**)



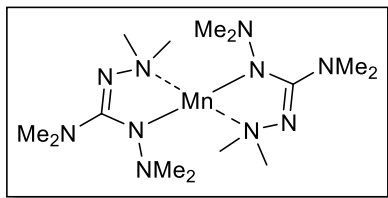
$[RuCl_2(\text{mesitylen})]_2$ (800 mg, 1.37 mmol, 1.0 eq) und Zink-Pulver (358 mg, 5.48 mmol, 4.0 eq) wurden in THF (15 mL) vorgelegt und unter Rühren mit NMe_2DAD (**24**) (779 mg, 5.48 mmol, 4.0 eq) in THF (5 mL) versetzt. Das Gemisch wurde 5 Stunden bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, wobei eine Färbung ins Dunkelrote beobachtet wurde. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum wurde der Rückstand in Toluol (20 mL) aufgenommen und über CELITE® filtriert. Der Feststoff wurde dabei mehrmals mit Toluol extrahiert (30 mL), bis kein rötliches Filtrat mehr erhalten wurde. Nach Eintrocknen des Filtrats im Feinvakuum wurde die Zielverbindung im dynamischen Feinvakuum bei einer Ölbadtemperatur von $120\text{ }^\circ\text{C}$ aus dem Rückstand herauskondensiert. $[Ru(\text{mesitylen})(\text{NMe}_2\text{DAD})]$ (**68**) konnte als orange-rote Flüssigkeit (305 mg, 0.84 mmol, 31%) erhalten werden, welche letztlich vollständig auskristallisiert und bei Raumtemperatur als orangener Feststoff vorliegt.

Die erste Ableitung der TGA-Kurve zeigt zwei sich überlagernde Zersetzungsprozesse, die aber nicht klar differenziert werden können, weswegen letztlich ein Gesamtabbauprozess angenommen wird.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.2 MHz): $\delta / \text{ppm} = 7.13$ (s, 2 H, H-1), 4.95 (s, 3 H, H-2), 2.75 (s, 12 H, NMe_2), 2.17 (s, 9 H, H-4). **$^{13}\text{C-NMR}$** (C_6D_6 , 75.5 MHz): $\delta / \text{ppm} = 125.7$ (C-1), 87.9 (C-3), 79.1 (C-2), 47.2 (NMe_2), 20.5 (C-4). **HR-EI(+)-MS** berechnet für $[M]^+$: $m/z = 364.1201$, gefunden: $m/z = 364.1204$. **Elementaranalyse** berechnet für $C_{15}H_{26}N_4Ru$ (363.47 g/mol): berechnet (gefunden): C: 49.57% (48.51%), H: 7.21% (7.13%), N: 15.41% (16.10%). **IR** $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2972 (m), 2934 (m), 2862 (m), 2832 (m), 2799 (m), 2761 (m), 1504 (m), 1445 (s), 1371 (m), 1235 (m), 1199 (m), 1150 (m), 1031 (m), 995 (m), 853 (s), 678 (vs), 567 (w), 567 (m), 510 (m). **TGA** ($T_S = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $T_E = 700\text{ }^\circ\text{C}$, $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, $m = 15.1\text{ mg}$) Stufen: 1, $T = 152.5\text{ }^\circ\text{C}$ (3%-Abbau), $T_{MA} = 190.1\text{ }^\circ\text{C}$, Gesamtmasseabbau: 12.9 mg (85.4%). **SDTA** ($T_S = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $T_E = 700\text{ }^\circ\text{C}$, $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, $m = 15.1\text{ mg}$): $T_M(\text{Onset}) = 86.7\text{ }^\circ\text{C}$, $T_M(\text{max}) = 91.9\text{ }^\circ\text{C}$, $T_D(\text{Onset}) = 196.7\text{ }^\circ\text{C}$, $T_D(\text{max}) = 227.7\text{ }^\circ\text{C}$.

5.4.6 Flüchtige Übergangsmetall- und Seltenerdmetallkomplexe

5.4.6.1 Darstellung von $[\text{Mn}(\text{bdmg})_2]$ (**69**)



$\text{K}(\text{bdmg})$ (**21**) (300 mg, 1.42 mmol, 2.0 eq) und MnCl_2 (89.0 mg, 0.71 mmol, 1.0 eq) wurden in THF (20 mL) vorgelegt und für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden daraufhin im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan (20 mL) aufgenommen. Die erhaltene Suspension wurde über CELITE® filtriert

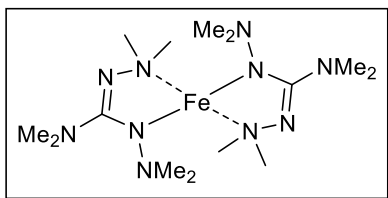
und der Filterkuchen mit *n*-Hexan (15 mL) extrahiert. Beim Eintrocknen des Filtrats im Feinvakuum schieden sich farblose Kristalle an der Kolbenwand ab. Nach Trocknen der Kristalle im Feinvakuum bei 50 °C wurde $[\text{Mn}(\text{bdmg})_2]$ (**69**) als extrem luftempfindlicher, farbloser Feststoff (219 mg, 0.55 mmol, 78%) erhalten, welcher unzersetzt (FV/60°C) sublimierbar ist.

Im ^1H -NMR-Spektrum sind auch bei schnellstmöglicher Aufnahme des NMRs immer Signale für den freien Liganden erkennbar. Dies ist auf einen Zersetzungsprozess infolge der hohen Luftempfindlichkeit zurückzuführen.

^1H -NMR (C_6D_6 , 300.2 MHz): δ / ppm = 16.68 (bs, 24 H, exozyklische NMe_2), -22.75 (bs, 12 H, endozyklische NMe_2). **HR-EI(+)-MS** berechnet für $[\text{M}]^+$: m/z = 399.2505, gefunden: m/z = 399.2510. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{N}_{10}\text{Mn}$ (399.45 g/mol): berechnet (gefunden): C: 42.10% (42.26%), H: 9.08% (8.92%), N: 35.07% (35.03%). **IR** $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2965 (m), 2823 (m), 2729 (m), 1506 (s), 1476 (s), 1443 (s), 1425 (s), 1361 (vs), 1252 (m), 1219 (m), 1175 (m), 1141 (s), 1053 (m), 1001 (m), 940 (m), 913 (m), 865 (m), 735 (w), 665 (w), 517 (m), 486 (m), 419 (m). **TGA** (T_s = 25 °C, T_E = 700 °C, 10 °C/min, m = 4.40 mg) Stufen: 1, T = 106.2 °C (3%-Abbau), T_{MA} = 178.1 °C, Gesamtmasseabbau: 3.44 mg (78.2%). **SDTA** (T_s = 25 °C, T_E = 700 °C, 10 °C/min, m = 4.40 mg) $T_M(\text{Onset})$ = 102.4 °C, $T_M(\text{max})$ = 106.7 °C (endotherm), $T_D(\text{Onset})$ = 149.4 °C, $T_D(\text{max})$ = 177.9 °C (exotherm).

5.4.6.2 Darstellung von $[\text{Fe}(\text{bdmg})_2]$ (**70**)

Die Kristallstruktur der Zielverbindung wurde bereits in der eigenen Bachelorarbeit^[89] unter der Leitung von Katrin Schlechter ohne weitere Analytik erhalten.^[325] Mit dem Ziel der thermischen Untersuchungen wurde die Zielverbindung im Rahmen dieser Arbeit erneut synthetisiert und vollständig charakterisiert.



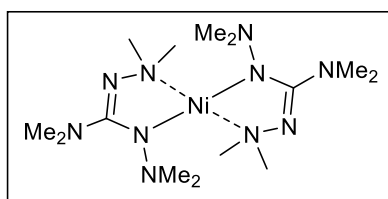
Es wurden $\text{K}(\text{bdmg})$ (**21**) (300 mg, 1.42 mmol, 2.0 eq) und FeCl_2 (99.0 mg, 0.71 mmol, 1.0 eq) in Toluol vorgelegt und für zwei Tage bei 60 °C gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum wurde der Rückstand in *n*-Hexan (20 mL) aufgenommen und die erhaltene Suspension nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur

über CELITE® filtriert. Der Filterkuchen wurde mit *n*-Hexan (15 mL) extrahiert und das Filtrat im Feinvakuum eingetrocknet, wobei sich $[\text{Fe}(\text{bdmg})_2]$ (**70**) als gelber, kristalliner Feststoff (240 mg, 0.60 mmol, 85%) an der Kolbenwand abgeschieden hatte. Dieser kann mittels Sublimation (FV/60°C) weiter aufgereinigt werden.

HR-EI(+)-MS berechnet für $[M]^+$: $m/z = 400.2474$, gefunden: $m/z = 400.2487$. **Elementaranalyse** berechnet für $C_{14}H_{36}N_{10}Fe$ (400.36 g/mol): berechnet (gefunden): C: 42.00% (41.26%), H: 9.06% (9.07%), N: 34.99% (34.35%). **IR** $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2970 (m), 2823 (m), 2790 (m), 2745 (m), 1507 (s), 1476 (vs), 1442 (s), 1424 (s), 1414 (s), 1364 (vs), 1252 (m), 1220 (m), 1143 (s), 1084 (m), 1064 (m), 1054 (m), 1001 (m), 939 (m), 913 (m), 869 (m), 821 (w), 732 (w), 666 (w), 522 (m), 490 (m), 426 (m). **TGA** ($T_s = 25^\circ\text{C}$, $T_E = 700^\circ\text{C}$, $10^\circ\text{C}/\text{min}$, $m = 5.50\text{ mg}$) Stufen: 2, $T = 145.4^\circ\text{C}$ (3%-Abbau), Stufe 1: $T_{MA} = 162.1^\circ\text{C}$ (1. Prozess), $T_{MA} = 228.9^\circ\text{C}$ (2. Prozess), Massenabbau: 60.3%, Stufe 2: $T_{MA} = 614.7^\circ\text{C}$, Massenabbau: 9.0%, Gesamtmasseabbau: 3.83 mg (69.6%). **SDTA** ($T_s = 25^\circ\text{C}$, $T_E = 700^\circ\text{C}$, $10^\circ\text{C}/\text{min}$, $m = 5.50\text{ mg}$) $T_M(\text{Onset}) = 138.3^\circ\text{C}$, $T_M(\text{max}) = 140.9^\circ\text{C}$ (endotherm), $T_D(\text{Onset}) = 145.8^\circ\text{C}$, $T_D(\text{max}) = 165.7^\circ\text{C}$ (exotherm). **RPD** (Rückstand aus TGA-Analyse) $2\Theta_{\text{Lit}}^{[165]}/^\circ$ ($2\Theta_{\text{obs}}/^\circ$): 44.68 (44.65), 65.03 (66.61), 82.34 (82.23) \rightarrow Nachweis: elementares Eisen.

5.4.6.3 Darstellung von $[\text{Ni}(\text{bdmg})_2]$ (71)

Eine hochaufgelöste Masse der Zielverbindung wurde bereits in der eigenen Bachelorarbeit^[89] unter der Leitung von KATRIN SCHLECHTER ohne weitere Analytik erhalten.^[325] Das erhaltene Spektrum ist aber aufgrund einer stark unsauberen Probe nicht aussagekräftig, sodass die Zielverbindung im Rahmen dieser Arbeit – auch mit dem Ziel einer thermischen Untersuchung – erneut synthetisiert und vollständig charakterisiert wurde.



$[\text{NiBr}_2(\text{dme})_2]$ (219 mg, 0.71 mmol, 1.0 eq) und $\text{K}(\text{bdmg})$ (**21**) (300 mg, 1.42 mmol, 2.0 eq) wurden in Toluol (20 mL) vorgelegt und bei 60°C für fünf Stunden gerührt. Nach Abkühlen des Gemischs auf Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan (20 mL) aufgenommen und für 30 Minuten

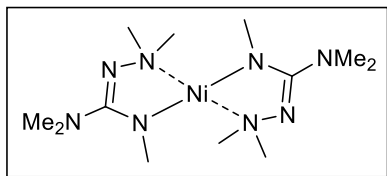
bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde über CELITE® filtriert und der Filterkuchen mit *n*-Hexan (15 mL) extrahiert. Das Filtrat wurde im Feinvakuum vollständig eingetrocknet und $[\text{Ni}(\text{bdmg})_2]$ (**71**) mittels Sublimation ($FV/70^\circ\text{C}$) aus dem Rückstand als roter Feststoff (238 mg, 0.59 mg, 83 %) isoliert.

In der TGA-Kurve sind zwei Stufen über die erste Ableitung identifizierbar. Diese gehen in der Kurve ineinander über.

$^1\text{H-NMR}$ (Toluol- d_8 , 300.2 MHz, 300 K): $\delta / \text{ppm} = 2.78$ (s, 3 H), 2.71 (s, 3 H), 2.41 (s, 3 H), 2.40 (s, 3 H), 2.24 (s, 3 H), 2.12 (s, 3 H). **$^1\text{H-NMR}$** (Toluol- d_8 , 300.2 MHz, 200 K): $\delta / \text{ppm} = 2.84$ (s, 6 H), 2.54 (s, 6 H), 2.20 (s, 6 H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (C_6D_6 , 75.5 MHz): $\delta / \text{ppm} = 161.7$ (C_q), 51.5, 48.8, 47.9, 46.9, 41.9, 38.9. **HR-EI(+)-MS** berechnet für $[M]^+$: $m/z = 402.2478$, gefunden: $m/z = 403.2467$. **Elementaranalyse** berechnet für $C_{14}H_{36}N_{10}\text{Ni}$ (403.21 g/mol): berechnet (gefunden): C: 41.70% (41.65%), H: 9.00% (8.89%), N: 34.74% (35.05%). **IR** $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2976 (w), 2921 (m), 2862 (s), 2767 (m), 1551 (vs), 1482 (s), 1429 (s), 1338 (vs), 1247 (s), 1215 (s), 1149 (m), 987 (s), 938 (vs), 745 (w), 685 (s), 594 (m), 484 (s), 453 (vs), 420 (s). **TGA** ($T_s = 25^\circ\text{C}$, $T_E = 700^\circ\text{C}$, $10^\circ\text{C}/\text{min}$, $m = 9.50\text{ mg}$) Stufen: 2, $T = 158.6^\circ\text{C}$ (3%-Abbau), $T_{MA} = 239.1^\circ\text{C}$ (über beide Stufen), Gesamtmasseabbau: 6.76 mg (71.1%). **SDTA** ($T_s = 25^\circ\text{C}$, $T_E = 700^\circ\text{C}$, $10^\circ\text{C}/\text{min}$, $m = 9.50\text{ mg}$) $T_M(\text{Onset}) = 113.5^\circ\text{C}$, $T_M(\text{max}) = 115.7^\circ\text{C}$ (endotherm), $T_{D1}(\text{Onset}) = 156.5^\circ\text{C}$, $T_{D1}(\text{max}) = 182.4^\circ\text{C}$ (exotherm), $T_{D2}(\text{Onset}) = 234.7^\circ\text{C}$, $T_{D2}(\text{max}) = 243.3^\circ\text{C}$ (endotherm). **RPD** (Rückstand aus TGA-Analyse)

$2\Theta_{\text{Lit}}^{[175]}/^\circ$ ($2\Theta_{\text{obs}}/^\circ$): 44.49 (44.32), 51.85 (51.81), 76.38 (76.32), 92.93 (92.83), 98.44 (n. b.), 121.94 (n. b.), 144.65 (n. b.) → Nachweis: elementares Nickel.

5.4.6.4 Darstellung von $[\text{Ni}(\text{datg})_2]$ (**72**)

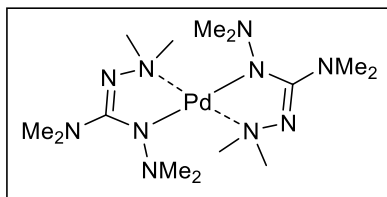


K(datg) (**22**) (0.30 g, 1.65 mmol, 2.0 eq) und $[\text{NiBr}_2(\text{dme})_2]$ (330 mg, 0.82 mmol, 1.0 eq) wurden in Toluol (15 mL) vorgelegt und bei 65 °C für fünf Stunden gerührt, wobei sich die Farbe der Reaktionslösung von orange nach violett änderte. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum wurde ein violetter Feststoff erhalten. Dieser wurde in *n*-Hexan (20 mL) aufgenommen und für 30 min gerührt. Anschließend wurde über CELITE® filtriert und der Filterkuchen mit *n*-Hexan (10 mL) extrahiert. Nach Eintrocknen des Filtrates im Feinvakuum wurde $[\text{Ni}(\text{datg})_2]$ (**72**) mittels Sublimation (FV/70 °C) aus dem Rohprodukt als violetter Feststoff (150 mg, 0.43 mmol, 52%) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.2 MHz, 300 K): δ / ppm = 2.59 (s, 6 H, NMe_2), 2.46 (s, 3 H, NMe), 2.37 (s, 6 H, NMe_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75.5 MHz): δ / ppm = 149.5 (C_q), 51.8 (NMe_2), 40.9 (NMe_2), 36.9 (NMe). **HR-EI(+)-MS** berechnet für: $[\text{M}]^+$: m/z = 344.1947, gefunden: m/z = 344.1956. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{Ni}$ (345.12 g/mol): berechnet (gefunden): C: 41.76% (41.83%), H: 8.76% (8.52%), N: 32.47% (32.31%). **IR** $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3002 (w), 2923 (m), 2858 (m), 2801 (w), 1544 (s), 1513 (s), 1482 (s), 1444 (s), 1413 (m), 1386 (m), 1364 (vs), 1265 (w), 1218 (w), 1177 (w), 1114 (vs), 1051 (m), 992 (w), 980 (m), 931 (s), 889 (w), 860 (m), 823 (s), 795 (w), 744 (w), 681 (m), 576 (w), 545 (m), 497 (m), 467 (w), 426 (m). **TGA** (T_s = 25 °C, T_E = 900 °C, 10 °C/min, m = 7.90 mg) Stufen: 1, T = 164.1 °C (3%-Abbau), T_{MA} = 240.5 °C, Gesamtmasseabbau: 7.18 mg (90.9%). **SDTA** (T_s = 25 °C, T_E = 900 °C, 10 °C/min, m = 7.90 mg) $T_M(\text{Onset})$ = 136.1 °C, $T_M(\text{max})$ = 139.0 °C (endotherm), $T_D(\text{max})$ = 229.9 °C. **Schmelzpunktbestimmung** (N_2 , T_s = 25 °C, T_E = 450 °C, 5 °C/min) T_M = 137 °C. **RPD** (Rückstand aus TGA-Analyse) $2\Theta_{\text{Lit}}^{[174]}/^\circ$ ($2\Theta_{\text{obs}}/^\circ$): 44.50 (44.40), 51.85 (51.79), 76.38 (76.33) → Nachweis: elementares Nickel.

5.4.6.5 Darstellung von $[\text{Pd}(\text{bdmg})_2]$ (**73**)



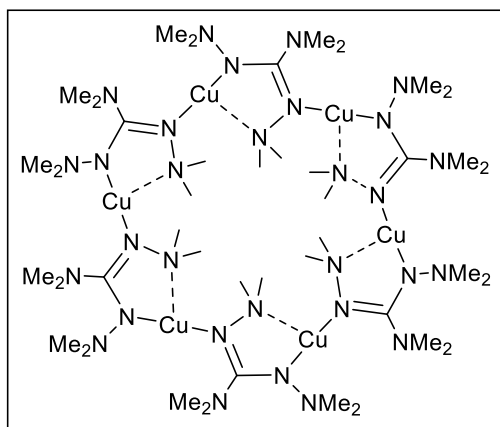
K(bdmg) (**21**) (200 mg, 0.95 mmol, 2.0 eq) wurde in Toluol (30 mL) bei −10 °C vorgelegt und mit $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ (**74**) (250 mg, 0.47 mmol, 1.0 eq) versetzt. Das Gemisch wurde für 3 Stunden bei gleichbleibender Temperatur gerührt und konnte sich anschließend über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Alle flüchtigen Bestandteile wurden

daraufhin im Feinvakuum entfernt, der Rückstand in *n*-Hexan (20 mL) aufgenommen und für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene Suspension wurde über CELITE® filtriert und der Filterkuchen mit *n*-Hexan (15 mL) extrahiert. Das Filtrat wurde im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit und $[\text{Pd}(\text{bdmg})_2]$ (**73**) mittels Sublimation (FV/70 °C) aus dem Rückstand als gelber Feststoff (182 mg, 0.40 mmol, 86%) erhalten.

Im TGA-Experiment können zwei Stufen der Zersetzung erkannt werden. Bei der ersten Stufe ist die Bestimmung von $T_D(\text{Onset})$ im SDTA-Experiment nicht möglich, da dieser exotherme Prozess mit einem vorgelagerten endothermen Prozess, welcher wahrscheinlich einer Schmelze entspricht, überlagert. Für die zweite Stufe sind die Werte für T_D aus dem Kurvenverlauf der SDTA gar nicht mehr bestimmbar.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.2 MHz, 300 K): δ / ppm = 2.84 (s, 3 H, NMe_2), 2.77 (s, 3 H, NMe_2), 2.70 (s, 3 H, NMe_2). **$^{13}\text{C-NMR}$** (C_6D_6 , 75.5 MHz): δ / ppm = 177.6 (C_q), 52.6 (NMe_2), 46.7 (NMe_2), 45.0 (NMe_2). **HR-EI(+)-MS** berechnet für $[\text{M}]^+$: m/z = 450.2159, gefunden: m/z = 450.2173. **IR** $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2964 (w), 2926 (m), 2860 (m), 2771 (w), 2224 (m), 1605 (w), 1534 (vs), 1478 (s), 1338 (vs), 1259 (s), 1135 (s), 1091 (s), 1015 (vs), 992 (vs), 944 (vs), 900 (m), 874 (m), 798 (vs), 721 (m), 680 (m), 483 (m). **TGA** (T_s = 25 °C, T_E = 800 °C, 10 °C/min, m = 10.0 mg) Stufen: 2, T = 151.3 °C (3%-Abbau), Stufe 1: T_{MA} = 192.4 °C (Masseabbau: 4.50 mg (45.0%), Stufe 2: T_{MA} = 412.0 °C (Masseabbau: 1.99 mg (19.9%), Gesamtmasseabbau: 6.50 mg (65.0%). **SDTA** (T_s = 25 °C, T_E = 800 °C, 10 °C/min, m = 10.0 mg) $T_D(\text{max})$ = 191.6 °C.

5.4.6.6 Darstellung von $[\text{Cu}(\text{bdmg})]_6$ (75)



$\text{K}(\text{bdmg})$ (**21**) (300 mg, 1.42 mmol, 2.0 eq) und CuCl (141 mg, 1.42 mmol, 1.0 eq) wurden auf -78 °C gekühlt und mit Toluol (30 mL), welches ebenfalls auf -78 °C gekühlt war, versetzt. Das Gemisch wurde für sieben Stunden bei dieser Temperatur gerührt und konnte sich anschließend über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum wurde der Rückstand in n -Hexan (20 mL) aufgenommen und die erhaltene Suspension über CELITE® filtriert. Der Filterkuchen wurde mit n -Hexan (15 mL) extrahiert und das Filtrat im Feinvakuum eingetrocknet. Durch Aufnahme des Rückstands in Et_2O (10 mL) wurden weitere,

darin unlösliche Bestandteile, mittels Spritzenfilter abgetrennt. Das Filtrat wurde im Feinvakuum eingetrocknet, wobei $[\text{Cu}(\text{bdmg})]_6$ (**75**) als blassgrüner Feststoff erhalten werden konnte.

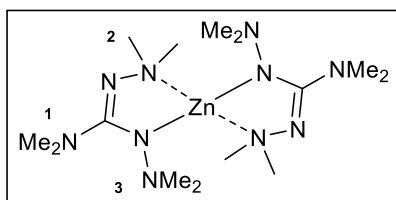
Die feste und flüssige Phase der Zielverbindung zeigen jeweils unterschiedliche Koordinationsmodi, da das NMR-Experiment auf eine Koordination über die inneren Stickstoffatome hinweist, wohingegen die Einkristallstrukturanalyse zeigt, dass die Zentralatome über die äußeren Stickstoffatome koordiniert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.2 MHz, 300 K): δ / ppm = 2.94 (s, 36 H, exozyklische NMe_2), 2.44 (s, 72 H, endozyklische NMe_2). **$^{13}\text{C-NMR}$** (C_6D_6 , 75.5 MHz): δ / ppm = 173.5 (C_q), 50.2 (endozyklische NMe_2), 41.2 (exozyklische NMe_2). **HR-EI(+)-MS** berechnet für $[\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{N}_{10}\text{Cu}_2]^+ \equiv [\text{Cu}(\text{bdmg})]_2^+$: m/z = 470.1716, gefunden: m/z = 470.1717. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{108}\text{N}_{30}\text{Cu}_6$ (1414.82 g/mol): berechnet (gefunden): C: 35.66% (35.51%), H: 7.69% (7.61%), N: 29.70% (29.10%). **IR** $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2969 (w), 2935 (m), 2879 (m), 2796 (m), 2753 (m), 1509 (vs), 1478 (vs), 1461 (vs), 1385 (vs), 1261 (w), 1206 (w), 1151 (s), 1151 (m), 1015 (s), 935 (m), 883 (w), 805 (m), 550 (w), 486 (m). **TGA** (T_s = 25 °C, T_E = 700 °C, 10 °C/min, m = 7.70 mg)

Stufen: 1, $T = 175.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3%-Abbau), $T_{\text{MA}} = 222.7\text{ }^{\circ}\text{C}$, Gesamtmasseabbau: 3.68 mg (47.8%). **SDTA** ($T_{\text{S}} = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{E}} = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $m = 7.70\text{ mg}$) $T_{\text{D}}(\text{Onset}) = 210.1\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{D}}(\text{max}) = 221.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (exotherm). **RPD** (Rückstand aus TGA-Analyse) $2\theta_{\text{Lit}}^{[190]}/^{\circ}$ ($2\theta_{\text{obs}}/^{\circ}$): 43.30 (43.32), 50.43 (50.44), 74.13 (74.08), 89.93 (89.95), 116.92 (n. b.), 136.51 (n. b.), 144.72 (n. b.) \rightarrow Nachweis: elementares Kupfer.

5.4.6.7 Darstellung von $[\text{Zn}(\text{bdmg})_2]$ (**76**)

Die Kristallstruktur und eine hochaufgelöste Masse der Zielverbindung wurde bereits in der eigenen Bachelorarbeit^[89] unter der Leitung von KATRIN SCHLECHTER erhalten.^[325] Mit dem Ziel der thermischen Untersuchungen wurde die Verbindung im Rahmen dieser Arbeit erneut synthetisiert und vollständig charakterisiert.



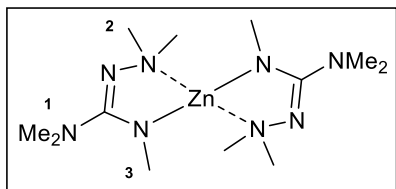
$\text{K}(\text{bdmg})$ (**21**) (300 mg, 1.42 mmol, 2.0 eq) und ZnCl_2 (97 mg, 0.71 mmol, 1.0 eq) wurden in Toluol (20 mL) vorgelegt und für fünf Stunden bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt und $[\text{Zn}(\text{bdmg})_2]$ (**76**) als farbloser Feststoff (219 mg, 0.54 mmol, 75%) mittels Sublimation (FV/ $60\text{ }^{\circ}\text{C}$) aus dem

Rückstand erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.2 MHz, 300 K): $\delta / \text{ppm} = 2.98$ (s, 12 H, H-3), 2.48 (s, 6 H, H-2), 2.39 (bs, 12 H, H-1), 2.37 (s, 6 H, H-3). **$^1\text{H-NMR}$** (Toluol- d_8 , 500.1 MHz, 300 K): $\delta / \text{ppm} = 2.91$ (s, 12 H, H-3), 2.44 (s, 6 H, H-2), 2.36 (bs, 12 H, H-1), 2.34 (s, 6 H, H-2). **$^1\text{H-NMR}$** (Toluol- d_8 , 500.1 MHz, 200 K): $\delta / \text{ppm} = 3.02$ (s, 12 H, H-3), 2.45 (s, 6 H, H-2), 2.43 (s, 6 H, H-1), 2.34 (s, 6 H, H-1), 2.29 (s, 6 H, H-2). **$^{13}\text{C-NMR}$** (C_6D_6 , 75.5 MHz): $\delta / \text{ppm} = 168.7$ (C_q), 50.7 (C-2), 50.3 (C-3), 49.9 (C-2), 41.2 (C-1). **HR-EI(+)-MS** berechnet für $[\text{M}]^+$: $m/z = 408.2416$, gefunden: $m/z = 408.2402$.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{N}_{10}\text{Zn}$ (409.89 g/mol): berechnet (gefunden): C: 41.02% (40.95%), H: 8.85% (8.75%), N: 34.17% (34.32%). **IR** $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2966$ (w), 2935 (m), 2799 (w), 2755 (m), 1512 (vs), 1481 (s), 1465 (s), 1371 (vs), 1257 (w), 1222 (m), 1179 (m), 1143 (s), 1006 (m), 941 (m), 915 (m), 872 (m), 735 (w), 521 (m), 422 (s). **TGA** ($T_{\text{S}} = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{E}} = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $m = 12.4\text{ mg}$): Stufen: 1, $T = 175.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3%-Abbau), $T_{\text{MA}} = 249.9\text{ }^{\circ}\text{C}$, Gesamtmasseabbau: 10.6 mg (85.2%). **SDTA** ($T_{\text{S}} = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{E}} = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $m = 12.4\text{ mg}$): $T_{\text{M}}(\text{Onset}) = 99.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ (endotherm), $T_{\text{M}}(\text{max}) = 102.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{D}}(\text{max}) = 255.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ (exotherm).

5.4.6.8 Darstellung von $[\text{Zn}(\text{datg})_2]$ (**77**)

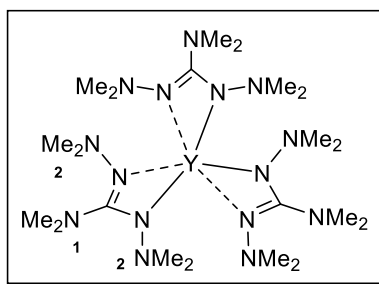


$\text{K}(\text{datg})$ (**22**) (170 mg, 0.93 mmol, 2.0 eq) und ZnCl_2 (60.0 mg, 0.47 mmol, 1.0 eq) wurden in Toluol (15 mL) aufgenommen und bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ für fünf Stunden gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum wurde $[\text{Zn}(\text{datg})_2]$ (**77**) aus dem Rückstand mittels Sublimation (FV/ $45\text{ }^{\circ}\text{C}$) als farbloser Feststoff (50.0 mg,

0.13 mmol, 29%) isoliert.

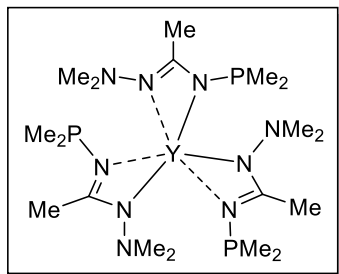
¹H-NMR (C₆D₆, 300.2 MHz, 300 K): δ / ppm = 3.12 (s, 6 H, H-3), 2.72 (s, 12 H, H-2), 2.38 (s, 12 H, H-1). **¹H-NMR** (Toluol-*d*₈, 500.1 MHz, 300 K): δ / ppm = 3.08 (s, 6 H, H-3), 2.67 (s, 12 H, H-2), 2.35 (s, 12 H, H-1). **¹H-NMR** (Toluol-*d*₈, 500.1 MHz, 200 K): δ / ppm = 3.22 (s, 6 H, H-3), 2.76 (s, 12 H, H-2), 2.46 (s, 6 H, H-1), 2.30 (s, 6 H, H-1). **¹³C-NMR** (C₆D₆, 75.5 MHz): δ / ppm = 171.2 (C_q), 49.9 (NMe₂), 41.5 (NMe₂), 36.0 (NMe). **HR-EI(+)-MS** berechnet für [M]⁺: m/z = 350.1885, gefunden: m/z = 350.1873. **Elementaranalyse** berechnet für C₁₂H₃₀N₁₈Zn (351.81 g/mol): berechnet (gefunden): C: 40.97% (40.96%), H: 8.60% (8.36%), N: 31.85% (31.42%). **IR** $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2926 (m), 2856 (m), 2802 (w), 2785 (w), 1519 (vs), 1484 (s), 1444 (s), 1412 (m), 1398 (m), 1361 (s), 1267 (w), 1225 (w), 1186 (s), 1152 (s), 1127 (s), 1111 (s), 1052 (m), 1006 (m), 983 (m), 941 (s), 864 (s), 819 (s), 748 (m), 678 (s), 525 (s), 496 (m), 441 (w). **TGA** (T_S = 25 °C, T_E = 900 °C, 10 °C/min, m = 8.20 mg): Stufen: 1, T = 143.9 °C (3%-Abbau), T_{MA} = 223.6 °C, Gesamtmasseabbau: 8.00 mg (97.5%). **SDTA** (T_S = 25 °C, T_E = 900 °C, 10 °C/min, m = 8.20 mg): T_M(Onset) = 104.6 °C, T_M(max) = 106.7 °C (endotherm), T_D(Onset) = 169.3 °C, T_D(max) = 255.7 °C (exotherm).

5.4.6.9 Darstellung von [Y(bdmg)₃] (78)



K(bdmg) (**21**) (300 mg, 1.42 mmol, 3.0 eq) und [YCl₃(dme)₂] (178 mg, 0.47 mmol, 1.0 eq) wurden in Toluol (20 ml) vorgelegt und für 16 Stunden bei 80 °C gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in *n*Hexan (20 mL) aufgenommen. Die erhaltene Suspension wurde über CELITE® filtriert und der Filterkuchen mit *n*Hexan (15 mL) extrahiert. Nach Eintrocknen des Filtrats im Feinvakuum konnte [Y(bdmg)₃] (**78**) mittels Sublimation (FV/60 °C) aus dem Rückstand als farbloser Feststoff (75.0 mg, 0.12 mmol, 26%) erhalten werden.

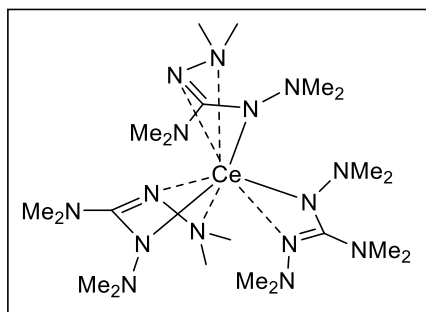
¹H-NMR (C₆D₆, 300.2 MHz, 300 K): δ / ppm = 2.98 (s, 18 H, H-1), 2.44 (s, 36 H, H-2). **¹³C-NMR** (C₆D₆, 75.5 MHz): δ / ppm = 174.0 (C_q), 49.4 (C-2), 40.6 (C-1). **HR-EI(+)-MS** berechnet für [M]⁺: m/z = 605.3745, gefunden: m/z = 605.3745. **Elementaranalyse** berechnet für C₂₁H₅₄N₁₅Y (605.67 g/mol): berechnet (gefunden): C: 41.64% (41.27%), H: 8.99% (8.65%), N: 34.69% (34.67%). **IR** $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3002 (w), 2968 (m), 2844 (m), 2808 (w), 2763 (w), 1528 (s), 1448 (m), 1423 (s), 1396 (vs), 1260 (m), 1224 (m), 1157 (m), 1074 (s), 1016 (s), 983 (m), 914 (w), 861 (w), 798 (m), 539 (w), 502 (m). **TGA** (T_S = 25 °C, T_E = 700 °C, 10 °C/min, m = 7.00 mg) Stufen: 1, T = 137.8 °C (3%-Abbau), T_{MA} = 213.5 °C, Gesamtmasseabbau: 5.30 mg (75.7%). **SDTA** (T_S = 25 °C, T_E = 700 °C, 10 °C/min, m = 7.00 mg) T_M(Onset) = 133.1 °C, T_M(max) = 138.5 °C (endotherm), T_D(Onset) = 199.9 °C, T_D(max) = 213.1 °C (exotherm). **RPD** (Rückstand aus TGA-Analyse) $2\theta_{\text{Lit}}^{[209]}$ / ° ($2\theta_{\text{obs}}$ / °): 29.41 (29.74), 34.04 (n. b.), 48.89 (48.58), 58.08 (58.21), 60.90 (n. b.), 71.65 (n. b.), 79.24 (n. b.), 81.75 (n. b.) → Nachweis: Y₂O₃.

5.4.6.10 Darstellung von [Y(dmdpa)₃] (79)

K(dmdpa) (**12**) (400 mg, 2.02 mmol, 3.0 eq) und [YCl₃(dme)₂] (252 mg, 0.67 mmol, 1.0 eq) wurden in Toluol (20 mL) vorgelegt und für 16 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum wurde der Rückstand in *n*Hexan (10 mL) aufgenommen und über CELITE® filtriert. Der Filterkuchen wurde mit weiteren Mengen an *n*Hexan (10 mL) extrahiert und das Filtrat anschließend im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit. [Y(dmdpa)₃] (**79**) wurde mittels Sublimation (FV/60 °C) aus dem Rückstand als feinkristalliner, farbloser Feststoff (48.0 mg, 0.07 μmol, 10%) isoliert.

Ein maximaler Wert für den Zersetzungsprozess konnte in der SDTA-Kurve aufgrund deren Verlaufs nicht bestimmt werden.

¹H-NMR (C₆D₆, 300.2 MHz, 300 K): δ / ppm = 2.47 (d, ⁴J_{HP} = 2.1 Hz, 3 H, CMe), 2.39 (s, 6 H, NMe₂), 1.26 (d, ²J_{HP} = 4.9 Hz, 6 H, PMe₂). **¹³C-NMR** (C₆D₆, 75.5 MHz): δ / ppm = 151.1 (C_q), 49.3 (NMe₂), 46.9 (CMe), 19.5 (PMe₂). **³¹P-{¹H}-NMR** (C₆D₆, 121.2 MHz): δ / ppm = 20.8 (PMe₂). **HR-EI(+)-MS** berechnet für [M]⁺: *m/z* = 569.2069, gefunden: *m/z* = 569.2057. **Elementaranalyse** berechnet für C₁₈H₄₅N₉PY (572.46 g/mol): berechnet (gefunden): C: 37.97% (37.32%), H: 7.97% (7.88%), N: 22.14% (21.85%). **IR** $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2945 (m), 1471 (s), 1381 (vs), 1080 (s), 1000 (m), 936 (w), 882 (s), 734 (s), 673 (w), 572 (w), 482 (w). **TGA** (T_S = 25 °C, T_E = 700 °C, 10 °C/min, m = 10.2 mg) Stufen: 1, T = 169.7 °C (3%-Abbau), T_{MA} = 329.3 °C, Gesamtmasseabbau: 8.22 mg (80.6%). **SDTA** (T_S = 25 °C, T_E = 700 °C, 10 °C/min, m = 10.2 mg) T_M(Onset) = 65.5 °C, T_M(max) = 69.9 °C (endotherm), T_D(Onset) = 330.5 °C (exotherm).

5.4.6.11 Darstellung von [Ce(bdmg)₃] (81)

K(bdmg) (**21**) (300 mg, 1.42 mmol, 3.0 eq) und CeCl₃ (117 mg, 0.47 mmol, 1.0 eq) wurden in THF (20 mL) vorgelegt und für 16 Stunden unter Rückflussbedingungen erhitzt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum wurde der Rückstand in *n*Hexan (15 mL) aufgenommen und die erhaltene Suspension über CELITE® filtriert. Der Filterkuchen wurde mit *n*Hexan (15 mL) extrahiert und das erhaltene Filtrat anschließend im Feinvakuum eingetrocknet. Die Zielverbindung [Ce(bdmg)₃] (**81**) konnte mittels

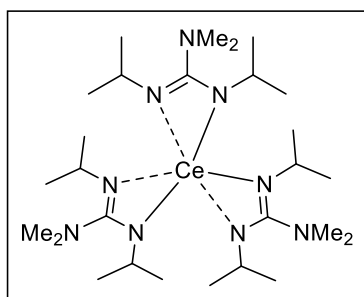
Sublimation im Hochvakuum (1 · 10⁻⁶ mbar/120 °C) als gelber Feststoff (208 mg, 0.32 mmol, 67%) isoliert werden.

Aufgrund der hohen Luftempfindlichkeit der Probe, war es auch durch schnellstmögliches Messen die Bildung des freien Liganden nicht zu vermeiden, welcher im ¹H-NMR-Spektrum nachweisbar ist. Die im SDTA-Experiment klar erkennbare erste Zersetzungsstufe konnte im TGA-Experiment aufgrund des sehr geringen Masseverlustes nicht identifiziert werden.

¹H-NMR (C₆D₆, 300.2 MHz, 300 K): δ / ppm = 5.56 (bs, 18 H), -0.61 (bs, 36 H). **HR-EI(+)-MS** berechnet für [M]⁺: *m/z* = 656.3741, gefunden: *m/z* = 656.3716. **Elementaranalyse** berechnet für C₂₁H₅₄N₁₅Ce

(656.88 g/mol): berechnet (gefunden): C: 38.40% (37.93%), H: 8.29% (8.39%), N: 31.99% (31.97%). **IR** $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2963 (m), 2932 (m), 2838 (m), 2757 (m), 1494 (m), 1422 (vs), 1391 (s), 1369 (vs), 1255 (m), 1218 (m), 1150 (m), 1054 (s), 907 (m), 804 (w), 839 (m), 719 (w), 656 (w), 539 (w), 464 (m), 411 (w). **TGA** (T_S = 25 °C, T_E = 700 °C, 10 °C/min, m = 11.1 mg) Stufen: 1, T = 111.1 °C (3%-Abbau), T_{MA} = 193.3 °C, Gesamtmasseabbau: 6.34 mg (57.2%). **SDTA** (T_S = 25 °C, T_E = 700 °C, 10 °C/min, m = 11.1 mg) $T_{D1}(\text{Onset})$ = 73.1 °C, $T_{D1}(\text{max})$ = 78.7 °C (exotherm), $T_{D2}(\text{Onset})$ = 176.4 °C, $T_{D2}(\text{max})$ = 193.6 °C (exotherm). **RPD** (Rückstand aus TGA-Analyse) $2\Theta_{\text{Lit}}^{[234]}/^\circ$ ($2\Theta_{\text{obs}}/^\circ$): 28.55 (28.54), 33.08 (33.13), 47.49 (47.49), 56.34 (56.29), 59.09 (59.02), 69.42 (69.43), 76.71 (76.69), 79.08 (79.18), 88.43 (88.47), 95.41 (95.40) → Nachweis: CeO_2 .

5.4.6.12 Darstellung von $[\text{Ce}(\text{bidmg})_3]$ (**82**)



LiNMe_2 (404 mg, 7.92 mmol, 3.0 eq) wurde in Et_2O (60 mL) suspendiert und bei 0 °C mit N,N' -Diisopropylcarbodiimid (1.00 g, 7.92 mmol, 3.0 eq) versetzt. Das Gemisch wurde über Nacht gerührt, wobei es sich langsam auf Raumtemperatur erwärmen konnte. Anschließend wurde im Feinvakuum etwa das halbe Volumen der Reaktionslösung entfernt, THF (15 mL) und CeCl_3 (651 mg, 2.64 mmol, 1.0 eq) wurden zugegeben und das Gemisch für 16 Stunden unter Rückflussbedingungen erhitzt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum wurde der erhaltene

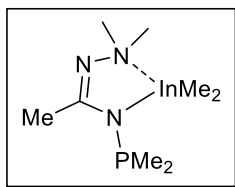
Rückstand in n -Hexan (30 mL) aufgenommen und über CELITE® filtriert. Der Feststoff wurde mit n -Hexan (20 mL) extrahiert und das Filtrat anschließend im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit. $[\text{Ce}(\text{bidmg})_3]$ (**82**) wurde als grell-gelber Feststoff (1.46 g, 2.24 mmol, 85%) erhalten und kann ferner mittels Sublimation (FV/130 °C) weiter aufgereinigt werden.

Die beiden detektierten Signale im ^1H -NMR-Spektrum weisen ein Verhältnis ihrer Integrale von 1 zu 3 auf, was aufgrund der Verbreiterung infolge des paramagnetischen Ce(III)-Kerns aber nicht dem Verhältnis der Protonen der NMe_2 -Gruppen zu den $i\text{-Pr}$ -Gruppen entspricht.

^1H -NMR (C_6D_6 , 300.2 MHz, 300 K): δ / ppm = 9.38 (bs, NMe_2), 5.75 (bs, $i\text{Pr}$). **HR-EI(+)-MS** berechnet für $[\text{M}]^+$: m/z = 650.4026, gefunden: m/z = 650.4031. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{60}\text{N}_9\text{Ce}$ (650.96 g/mol): berechnet (gefunden): C: 49.82% (49.54%), H: 9.29% (8.75%), N: 19.37% (19.97%). **IR** $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2953 (m), 2894 (m), 2862 (m), 2790 (m), 1622 (w), 1448 (s), 1377 (vs), 1313 (m), 1238 (w), 1168 (s), 1118 (m), 1065 (w), 1037 (s), 941 (w), 832 (w), 732 (w), 693 (w), 534 (w), 444 (w). **TGA** (T_S = 25 °C, T_E = 800 °C, 10 °C/min, m = 11.1 mg) Stufen: 1, T = 128.6 °C (3%-Abbau), T_{MA} = 274.9 °C, Gesamtmasseabbau: 10.3 mg (67.5%). **SDTA** (T_S = 25 °C, T_E = 800 °C, 10 °C/min, m = 11.1 mg) $T_M(\text{Onset})$ = 108.1 °C, $T_M(\text{max})$ = 111.5 °C (endotherm), $T_D(\text{Onset})$ = 255.6 °C, $T_D(\text{max})$ = 277.5 °C (exotherm). **RPD** (Rückstand aus TGA-Analyse) $2\Theta_{\text{Lit}}^{[234]}/^\circ$ ($2\Theta_{\text{obs}}/^\circ$): 28.56 (28.45), 33.08 (33.91), 47.48 (46.95), 56.34 (56.32), 59.09 (n. b.), 69.40 (n. b.), 76.70 (77.05), 79.07 (n. b.), 88.41 (88.30), 95.40 (95.16) → Nachweis: CeO_2 .

5.4.7 Flüchtige Indium-Komplexe

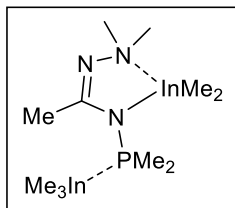
5.4.7.1 Darstellung von $[\text{InMe}_2(\text{dmdpa})]$ (**83**)



InMe_3 (218 mg, 1.36 mmol, 2.0 eq) und InCl_3 (144 mg, 0.65 mmol, 1.0 eq) wurden in Et_2O (20 mL) für 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das in dieser Kommutierung *in situ* gebildete Me_2InCl wurde auf 0 °C gekühlt und zu einer ebenfalls auf 0 °C gekühlten Suspension von $\text{K}(\text{dmdpa})$ (**12**) in *n*-Hexan (20 mL) gegeben. Das Gemisch wurde über Nacht gerührt, wobei es sich langsam auf Raumtemperatur erwärmen konnte. Die Suspension wurde über CELITE® filtriert und das Filtrat im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit. Mittels Sublimation (FV/50 °C) konnte $[\text{InMe}_2(\text{dmdpa})]$ (**83**) als farbloser, kristalliner Feststoff (171 mg, 0.56 mmol, 86%) erhalten werden.

^1H -NMR (C_6D_6 , 300.2 MHz, 300 K): δ / ppm = 2.31 (d, $^4J_{\text{HP}} = 5.0$ Hz, 3 H, Me), 2.12 (s, 6 H, NMe_2), 1.05 (d, $^2J_{\text{HP}} = 4.7$ Hz, 6 H, PMe_2), -0.07 (s, 6 H, InMe_2). **^{13}C -NMR** (C_6D_6 , 75.5 MHz): δ / ppm = 166.9 (C_q), 49.1 (NMe_2), 22.1 (PMe_2), 21.1 (Me). **^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR** (C_6D_6 , 121.2 MHz): δ / ppm = 27.7 (PMe_2). **HR-EI(+)-MS** berechnet für $[\text{M}]^+$: $m/z = 305.0512$, gefunden: $m/z = 305.0512$. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{21}\text{N}_3\text{PIIn}$ (305.07 g/mol): (gefunden): C: 31.50% (31.21%), H: 6.94% (6.85%), N: 13.77% (13.79%). **IR** $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2961$ (m), 2914 (m), 2885 (m), 1535 (vs), 1416 (s), 1370 (m), 1318 (vs), 1222 (m), 1179 (m), 1039 (s), 1007 (s), 932 (m), 884 (s), 848 (m), 784 (s), 693 (vs), 672 (vs), 587 (m), 533 (m), 507 (s), 480 (s), 451 (s). **TGA** ($T_s = 25$ °C, $T_E = 700$ °C, 10 °C/min, $m = 12.8$ mg) Stufen: 1, $T = 117.9$ °C (3%-Abbau), $T_{\text{MA}} = 186.6$ °C, Gesamtmasseabbau: 12.1 mg (94.6%). **SDTA** ($T_s = 25$ °C, $T_E = 700$ °C, 10 °C/min, $m = 12.8$ mg) $T_{\text{M}}(\text{Onset}) = 39.7$ °C, $T_{\text{M}}(\text{max}) = 47.4$ °C (endotherm), $T_{\text{D}}(\text{Onset}) = 133.1$ °C, $T_{\text{D}}(\text{max}) = 184.2$ °C (endotherm).

5.4.7.2 Darstellung von $[\text{InMe}_3\{\text{InMe}_2(\text{dmdpa})\}]$



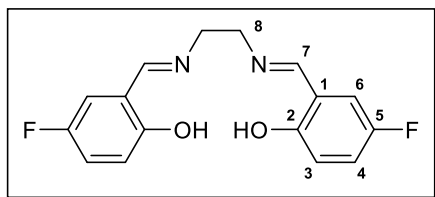
$[\text{InMe}_2(\text{dmdpa})]$ (**84**) (150 mg, 0.49 mmol, 1.0 eq) wurde in Toluol (15 mL) vorgelegt, auf 0 °C gekühlt und mit einer auf ebenfalls 0 °C gekühlten Lösung von InMe_3 (79.0 mg, 0.49 mmol, 1.0 eq) in Toluol (5 mL) versetzt. Das Gemisch wurde für 16 Stunden gerührt, wobei es sich langsam auf Raumtemperatur erwärmen konnte. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum wurde $[\text{InMe}_3\{\text{InMe}_2(\text{dmdpa})\}]$ (**84**) als farbloser Feststoff erhalten, welcher durch Sublimation (FV/50 °C) zu einem farblosen, kristallinen Feststoff (220 mg, 0.47 mmol, 95%) weiter aufgereinigt wurde.

Die Kopplungskonstante des Dubletts der PMe_2 -Gruppe konnte aufgrund der schlechten Auflösung des detektierten Signals nicht bestimmt werden. In der massenspektrometrischen Untersuchung konnte die Hochauflösung der Verbindung nicht erhalten werden, es wurde lediglich ein Signal der Verbindung unter Abspaltung einer CH_3 -Gruppe erhalten. Der Onset-Wert für den Zersetzungsprozess im SDTA-Experiment konnte nicht klar bestimmt werden.

¹H-NMR (C₆D₆, 300.2 MHz, 300 K): δ / ppm = 2.21 (d, $^4J_{\text{PH}} = 3.3$ Hz, 3 H, CMe), 2.01 (s, 6 H, NMe₂), 0.97 (d, 6 H, PMe₂), 0.04 (s, 9 H, InMe₃), -0.19 (s, 6 H, InMe₂). **¹³C-NMR** (C₆D₆, 75.5 MHz): δ / ppm = 162.9 (C_q), 48.9 (NMe₂), 48.8 (NMe₂), 21.3 (PMe₂), 20.1 (PMe₂), 19.1 (Me), -5.74 (InMe₂). **³¹P-{¹H}-NMR** (C₆D₆, 121.2 MHz): δ / ppm = 22.6 (s, PMe₂). **HR-EI(+)-MS** berechnet für [C₁₀H₂₇N₃PI₂]⁺: $m/z = 450.0020$, gefunden: $m/z = 450.0005$. **Elementaranalyse** berechnet für C₁₁H₃₀N₃PI₂ (464.99 g/mol): berechnet (gefunden): C: 28.41% (28.30%), H: 6.50% (6.62%), N: 9.04% (10.15%). **IR** $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2963 (w), 2903 (m), 2837 (w), 1556 (s), 1418 (m), 1369 (m), 1315 (s), 1224 (w), 1180 (w), 1051 (m), 1022 (m), 940 (w), 900 (s), 860 (w), 777 (m), 680 (vs), 537 (w), 511 (m), 472 (vs). **TGA** (T_S = 25 °C, T_E = 700 °C, 10 °C/min, m = 11.8 mg) Stufen: 1, T = 145.3 °C (3%-Abbau), T_{MA} = 202.2 °C, Gesamtmasseabbau: 9.06 mg (76.8%). **SDTA** (T_S = 25 °C, T_E = 700 °C, 10 °C/min, m = 11.8 mg) T_M(Onset) = 61.6 °C, T_M(max) = 67.3 °C (endotherm), T_D(Onset) = 148.6 °C, T_D(max) = 201.5 °C (endotherm).

5.4.8 N₂O₂-Chelatliganden

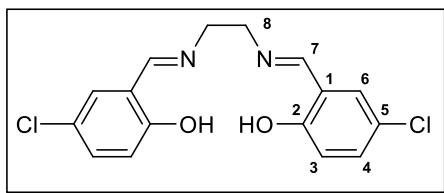
5.4.8.1 Darstellung von *para*-Fluor-H₂Salen (88)^[326]



5-Fluor-Salicylaldehyd (512 mg, 3.65 mmol, 1.0 eq) wurde in Ethanol (20 mL) vorgelegt und tropfenweise mit Ethylendiamin (109 mg, 1.83 mmol, 0.5 eq) in Ethanol (10 mL) versetzt. Das Gemisch wurde nach für zwei Stunden unter Rückflussbedingungen erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur für 16 Stunden bei -26 °C gelagert.

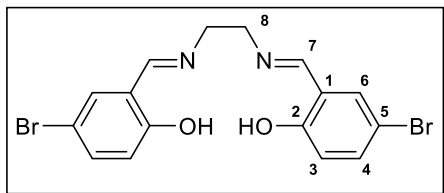
Der ausgefallene Feststoff wurde kalt filtriert und der Filterkuchen mit kaltem Ethanol (0 °C, 5 mL) sowie *n*Pentan (0 °C, 5 mL) gewaschen und anschließend im Feinvakuum getrocknet. Es wurde *para*-Fluor-H₂Salen (88) als gelber Feststoff (528 mg, 1.74 mmol, 95%) erhalten.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300.2 MHz): δ / ppm = 13.06 (s, 2 H, OH), 8.57 (s, 2 H, H-7), 7.32 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, $^4J_{\text{HF}} = 3.11$ Hz, 2 H, H-6), 7.19 (td, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 8.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, 2 H, H-4), 6.88 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, $^4J_{\text{HF}} = 4.6$ Hz, H-3), 3.93 (s, 4 H, H-8). **¹³C-NMR** (DMSO-*d*₆, 75.5 MHz): δ / ppm = 165.7 (d, $^4J_{\text{CF}} = 2.6$ Hz, C-2), 156.7 (d, $^4J_{\text{CF}} = 1.5$ Hz, C-7), 154.6 (d, $^1J_{\text{CF}} = 234.1$ Hz, C-5), 119.3 (d, $^2J_{\text{CF}} = 23.3$ Hz, C-4), 118.6 (d, $^3J_{\text{CF}} = 7.7$ Hz, C-1), 117.7 (d, $^3J_{\text{CF}} = 7.6$ Hz, C-3), 116.5 (d, $^2J_{\text{CF}} = 23.4$ Hz, C-6), 58.7 (C-8). **¹⁹F-{¹H}-NMR** (DMSO-*d*₆, 282.5 MHz): δ / ppm = -125.8 (s). **HR-ESI(+)-MS** berechnet für [M+H]⁺: $m/z = 305.1096$, gefunden: $m/z = 305.1098$. **Elementaranalyse** berechnet für C₁₆H₁₄N₂O₂F₂ (304.30 g/mol): berechnet (gefunden): C: 63.15% (62.96%), H: 4.64% (5.52%), N: 9.21% (9.01%).

5.4.8.2 Darstellung von *para*-Chlor-H₂Salen (**89**)^[290]

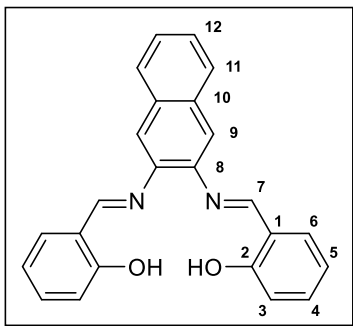
5-Chlor-Salicylaldehyd (1.00 g, 6.04 mmol, 1.0 eq) wurde in Ethanol (40 mL) vorgelegt und tropfenweise mit Ethylendiamin (180 mg, 3.02 mmol, 0.5 eq) in Ethanol (10 mL) versetzt. Das Gemisch wurde für 3 Stunden unter Rückflussbedingungen erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur für 16 Stunden bei $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Der ausgefallene Feststoff wurde kalt filtriert und der Filterkuchen mit kaltem Ethanol ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 mL), sowie *n*Pentan ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 mL) gewaschen und anschließend im Feinvakuum getrocknet. Es wurde *para*-Chlor-H₂Salen (**89**) als gelber Feststoff (927 mg, 2.75 mmol, 91%) erhalten.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300.2 MHz): δ / ppm = 13.41 (s, 2 H, OH), 8.58 (s, 2 H, H-7), 7.55 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, 2 H, H-6), 7.35 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, 2 H, H-4), 6.89 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 2 H, H-3), 3.93 (s, 4 H, H-8). **¹³C-NMR** (DMSO-*d*₆, 75.5 MHz): δ / ppm = 165.7 (C-2), 159.5 (C-7), 132.0 (C-4), 130.4 (C-6), 121.8 (C-1), 119.6 (C-3), 118.5 (C-5), 58.4 (C-8). **HR-ESI(+)-MS** berechnet für $[\text{M}+\text{H}]^+$: $m/z = 337.0511$, gefunden: $m/z = 337.0505$. **Elementaranalyse** berechnet für C₁₆H₁₄N₂O₂Cl₂ (337.20 g/mol): berechnet (gefunden): C: 56.99% (56.93%), H: 4.19% (4.17%), N: 8.31% (8.35%). **IR** $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 1629$ (m), 1569 (m), 1478 (w), 1392 (w), 1358 (w), 1273 (m), 1176 (m), 1117 (m), 1083 (m), 1031 (m), 973 (w), 917 (m), 867 (m), 820 (vs), 702 (m), 640 (m), 561 (w), 468 (w), 437 (w).

5.4.8.3 Darstellung von *para*-Brom-H₂Salen (**87**)^[290]

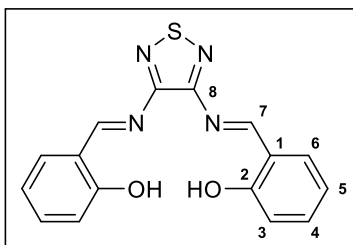
5-Brom-Salicylaldehyd wurde (2.20 g, 10.9 mmol, 2.0 eq) in Ethanol (70 mL) vorgelegt und tropfenweise mit einer Lösung von Ethylendiamin (329 mg, 5.47 mmol, 1.0 eq) in Ethanol (10 mL) versetzt. Das Gemisch wurde für 2 Stunden unter Rückflussbedingungen erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur für 16 Stunden bei $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Der ausgefallene Feststoff wurde kalt filtriert, mit kaltem Ethanol ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 mL), sowie *n*Pentan ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 mL) gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Es wurde *para*-Brom-H₂Salen (**87**) als gelber, kristalliner Feststoff (2.23 g, 5.27 mmol, 96%) erhalten.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300.2 MHz): δ / ppm = 13.32 (s, 2 H, OH), 8.57 (s, 2 H, H-7), 7.66 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, 2 H, H-6), 7.47 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, 2 H, H-4), 6.85 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 2 H, H-3), 3.92 (s, 4 H, H-8). **¹³C-NMR** (DMSO-*d*₆, 75.5 MHz): δ / ppm = 165.5 (C-2), 159.7 (C-7), 134.8 (C-4), 133.4 (C-6), 120.3 (C-1), 119.0 (C-3), 109.2 (C-5), 58.5 (C-8). **HR-ESI(+)-MS** berechnet für $[\text{M}+\text{H}]^+$: $m/z = 426.9475$, gefunden: $m/z = 426.9473$. **Elementaranalyse** berechnet für C₁₆H₁₄N₂O₂Br₂ (426.11 g/mol): berechnet (gefunden): C: 45.10% (44.85%), H: 3.31% (3.11%), N: 6.57% (6.59%). **IR** $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 1612$ (m), 1562 (m), 1469 (s), 1389 (w), 1357 (m), 1270 (m), 1215 (w), 1180 (m), 1119 (w), 1077 (w), 1028 (m), 976 (m), 818 (vs), 774 (s), 686 (w), 623 (m), 556 (m), 477 (w).

5.4.8.4 Darstellung von H₂Salnaphen (**95**)

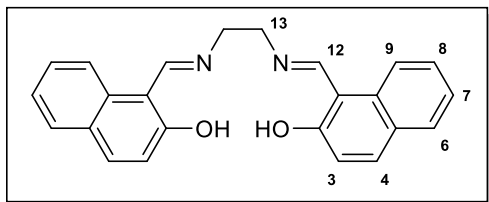
Salicylaldehyd (500 mg, 4.09 mmol, 2.0 eq) und 2,3-Diaminonaphthalin (324 mg, 2.05 mmol, 1.0 eq) wurden in Methanol (40 mL) vorgelegt und für 3 Stunden unter Rückflussbedingungen erhitzt. Nach Abkühlen des Gemischs auf Raumtemperatur wurde der ausgefallene Feststoff mittels Filtration abgetrennt, mit Methanol (30 mL) gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. H₂Salnaphen (**95**) konnte als orangefarbener Feststoff (529 mg, 1.44 mmol, 70%) erhalten werden.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300.2 MHz): δ / ppm = 12.89 (s, 2 H, OH), 9.06 (s, 2 H, H-7), 7.97 (m, 2 H, H-11), 7.92 (s, 2 H, H-9), 7.72 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.0 Hz, 2 H, H-6), 7.53 (m, 2 H, H-12), 7.44 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3 Hz, 2 H, H-4), 7.00 (m, 4 H, H-3 + H-5). **¹³C-NMR** (DMSO-*d*₆, 75.5 MHz): δ / ppm = 164.1 (C-2), 160.4 (C-7), 142.4 (C-8), 133.5 (C-4), 132.4 (C-6), 132.3 (C-10), 127.7 (C-11), 126.2 (C-12), 119.5 (C-9), 119.1 (C-5), 116.7 (C-1), 116.6 (C-3). **HR-ESI(+)-MS** berechnet für [M+H]⁺: m/z = 367.1441, gefunden: m/z = 367.1444. **Elementaranalyse** berechnet für C₂₄H₁₈N₂O₂ (366.42 g/mol): berechnet (gefunden): C: 78.67% (77.37%), H: 4.95% (4.88%), N: 7.65% (7.55%).

5.4.8.5 Darstellung von H₂Salathiadiazol (**96**)

3,4-Diamino-1,2,5-Thiadiazol (**97**) (36.0 mg, 0.30 mmol, 1.0 eq) und Salicylaldehyd (68 mg, 0.59 mmol, 2.0 eq) wurden in Ethanol (15 mL) vorgelegt, mit katalytischen Mengen an Eisessig (0.5 mL) versetzt und für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit kaltem Methanol (0 °C, 20 mL), sowie mit *n*-Pentan (0 °C, 20 mL) gewaschen. H₂Salathiadiazol (**96**) konnte nach Trocknung im Feinvakuum als gelber Feststoff (552 mg, 1.70 mmol, 20%) erhalten werden.

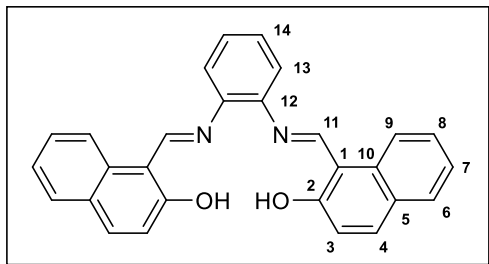
¹H-NMR (CDCl₃, 300.2 MHz): δ / ppm = 12.88 (s, 2 H, OH), 9.36 (s, 2 H, H-7), 7.52 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.8 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.6 Hz, 2 H, H-6), 7.47 (dt, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.0 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.7 Hz, 2 H, H-4), 7.13 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.4 Hz, 2 H, H-3), 6.99 (dt, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.6 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.0 Hz, 2 H, H-5). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75.5 MHz): δ / ppm = 168.8 (C-2), 162.6 (C-7), 155.4 (C-8), 135.3 (C-6), 134.0 (C-4), 119.8 (C-5), 118.9 (C-1), 118.1 (C-3). **HR-ESI(+)-MS** berechnet für [M+H]⁺: m/z = 325.0754, gefunden: m/z = 325.0757. **Elementaranalyse** berechnet für C₁₆H₁₂N₄O₂S (324.36 g/mol): berechnet (gefunden): C: 59.25% (58.33%), H: 3.73% (3.76%), N: 17.27% (17.25%), S: 9.88% (9.76%). **IR** $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2164 (m), 2046 (m), 1601 (m), 1563 (m), 1491 (w), 1454 (s), 1387 (w), 1328 (m), 1281 (m), 1237 (m), 1215 (m), 1148 (m), 1112 (m), 1027 (w), 981 (w), 876 (w), 801 (m), 770 (w), 740 (s), 672 (m), 590 (w), 579 (m), 561 (w), 546 (w), 467 (s).

5.4.8.6 Darstellung von H₂Naphen (**98**)^[296]

2-Hydroxy-1-Naphthaldehyd (1.04 g, 6.07 mmol, 2.0 eq) wurde in Methanol (20 mL) vorgelegt und langsam mit Ethylendiamin (244 mg, 4.05 mmol, 1.0 eq) in Methanol (10 mL) versetzt. Das Gemisch wurde bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt und der ausgefallene Feststoff anschließend mittels Filtration abgetrennt und mit wenig kaltem Methanol (0 °C, 5 mL) gewaschen. Nach Umkristallisation aus Ethanol und abschließendem Trocknen im Feinvakuum konnte H₂Naphen (**98**) als gelber Feststoff (1.24 g, 3.36 mmol, 83%) isoliert werden.

*Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **98** in allen gängigen deuterierten Lösungsmitteln konnte lediglich ein ¹H-NMR-Spektrum mit geringer Signalintensität erhalten werden.*

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300.2 MHz): δ / ppm = 14.17 (s, 2 H, OH), 9.17 (s, 2 H, H-12), 8.04 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2 H, H-8), 7.72 (d, ³J_{HH} = 9.6 Hz, 2 H, H-4), 7.63 (d, ³J_{HH} = 8.8 Hz, 2 H, H-5), 7.40 (t, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 2 H, H-7), 7.20 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2 H, H-6), 6.74 (d, ³J_{HH} = 9.4 Hz, H-3), 4.01 (s, 4H, H-13). **DC** (Kieselgel): R_f = 0.13 (MeOH). **HR-ESI(+)-MS** berechnet für [M+H]⁺: m/z = 369.1598, gefunden: m/z = 369.1598 m/z . **Elementaranalyse** berechnet für C₂₄H₂₀N₂O₂ (368.44 g/mol): berechnet (gefunden): C: 78.24% (77.91%), H: 5.47% (5.40%), N: 7.60% (7.56%). **IR** $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3025 (w), 2933 (w), 1612 (vs), 1540 (vs), 1490 (m), 1447 (m), 1403 (w), 1347 (s), 1314 (m), 1254 (m), 1202 (s), 1178 (m), 1030 (m), 991 (m), 875 (s), 835 (s), 742 (vs), 639 (w), 505 (m), 477 (m), 423 (w).

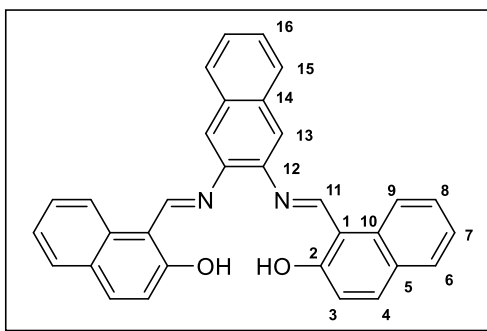
5.4.8.7 Darstellung von H₂Naphphen (**99**)^[296]

2-Hydroxy-1-Naphthaldehyd (2.00 g, 11.6 mmol, 2.0 eq) wurde in Methanol (40 mL) vorgelegt und mit 1,2-Phenylendiamin (627 mg, 5.80 mmol, 1.0 eq) versetzt. Das Gemisch wurde für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und der ausgefallene, orangene Niederschlag mittels Filtration abgetrennt. Der Feststoff wurde mit kaltem Methanol (0 °C, 15 mL), sowie *n*Pentan (15 mL) gewaschen und anschließend im Feinvakuum getrocknet. H₂Naphphen (**99**) wurde als orangefarbener Feststoff (800 mg, 1.90 mmol, 33%) erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 300.2 MHz): δ / ppm = 15.05 (s, 1 H, OH), 15.04 (s, 1 H, OH), 9.46 (s, 1 H, H-1), 8.13 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 2 H, H-4), 7.81 (d, ³J_{HH} = 9.2 Hz, 2 H, H-5), 7.72 (d, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2 H, H-8), 7.81 (dt, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 2 H, H-7), 7.40 (m, 2 H, H-12), 7.40 (d, ³J_{HH} = 2.5 Hz, 2 H, H-11), 7.34 (dt, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 2 H, H-6), 7.17 (d, ³J_{HH} = 9.2 Hz, 2 H, H-3). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75.5 MHz): δ / ppm = 168.9 (C-2), 156.5 (C-10), 150.1 (C-11), 136.7 (C-13), 133.4 (C-6), 129.5 (C-5), 128.2 (C-8), 127.7 (C-14), 127.5 (C-7), 123.7 (C-12), 121.1 (C-3), 119.4 (C-9), 119.2 (C-1). **HR-ESI(+)-MS** berechnet für: [M+H]⁺: m/z = 417.1598, gefunden: m/z = 417.1596. **Elementaranalyse** berechnet für C₂₈H₂₀N₂O₂ (416.48 g/mol): berechnet (gefunden): C: 80.75% (77.99%), H: 4.84% (5.08%), N: 6.73% (6.40%). **IR** 300

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 1617$ (s), 1567 (s), 1540 (s), 1486 (m), 1458 (m), 1398 (m), 1345 (m), 1315 (s), 1286 (s), 1243 (m), 1209 (m), 1176 (m), 1136 (m), 1080 (m), 1034 (m), 965 (m), 941 (w), 883 (w), 820 (s), 740 (vs), 680 (w), 653 (w), 485 (w), 458 (w), 433 (w).

5.4.8.8 Darstellung von H₂Naphnaphen (**100**)^[296]



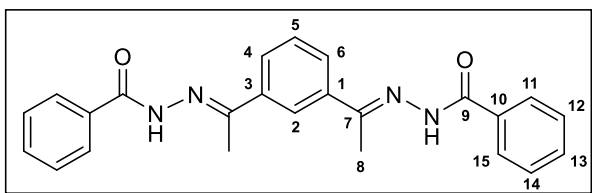
2-Hydroxy-1-Naphthaldehyd (2.00 g, 11.6 mmol, 2.0 eq) wurde in Methanol (40 mL) vorgelegt und mit 1,3-Diaminonaphthalin (918 mg, 5.80 mmol, 1.0 eq), sowie katalytischen Mengen an Eisessig (2 mL) versetzt. Das Gemisch wurde für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der dabei ausgefallene orangefarbene Niederschlag wurde mittels Filtration abgetrennt und mit kaltem Methanol (0 °C, 15 mL), sowie *n*Pentan (15 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Feinvakuum konnte H₂Naphnaphen (**100**) als

orangefarbener Feststoff (1.62 g, 3.47 mmol, 60%) erhalten werden.

Aufgrund des sterischen Anspruchs besteht auch in Lösung keine klare Spiegelebene mehr im Molekül, was sich in den teilweise doppelt vorhandenen Signalsätzen in den NMR-Experimenten zeigt.

¹H-NMR (CDCl₃, 300.2 MHz): δ / ppm = 15.10 (s, 1 H, OH), 15.00 (s, 1 H, OH), 9.56 (s, 1 H, H-11), 9.55 (s, 1 H, H-11), 8.21 (s, 2 H, ³J_{HH} = 8.3 Hz, H-3), 7.91 (dd, ³J_{HH} = 6.2 Hz, ⁴J_{HH} = 3.3 Hz, 2 H, H-13), 7.82 (d, ³J_{HH} = 9.2 Hz, 2 H, H-5), 7.75 (s, 2 H, H-11), 7.74 (d, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2 H, H-8), 7.52 (m, 4 H, H-12, H-7), 7.52 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2 H, H-6), 7.18 (d, ³J_{HH} = 9.2 Hz, 2 H, H-4). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75.5 MHz): δ / ppm = 169.3 (C-2), 158.0 (C-11), 138.9 (C-12a), 137.4 (C-12b), 133.5 (C-10), 132.6 (C-14), 129.5 (C-4), 128.7 (C-5), 128.1 (C-15), 127.4 (C-6), 126.8 (C-8), 124.2 (C-16), 122.0 (C-7) (C-13), 121.2 (C-3), 117.2 (C-9), 109.9 (C-1). **HR-ESI(+)-MS** berechnet für [M+H]⁺: m/z = 467.1754, gefunden: m/z = 467.1747. **Elementaranalyse** berechnet für C₃₂H₂₂N₂O₂ (466.54 g/mol): berechnet (gefunden): C: 82.38% (81.01%), H: 4.75% (4.63%), N: 6.00% (5.89%). **IR** $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 1607$ (s), 1593 (s), 1568 (s), 1542 (s), 1490 (m), 1462 (m), 1423 (w), 1400 (w), 1349 (m), 1329 (m), 1300 (vs), 1249 (w), 1210 (m), 1184 (m), 1161 (s), 1137 (m), 876 (w), 801 (m), 1143 (w), 993 (m), 967 (m), 896 (w), 862 (m), 835 (m), 815 (m), 794 (m), 739 (s), 708 (w), 673 (w), 631 (w), 619 (w), 657 (w), 531 (w), 501 (w), 472 (m), 456 (m), 432 (w), 414 (w).

5.4.8.9 Darstellung von Diacetoxybenzyl-bis(benzoylhydrazin) (H₂dabbh) (**106**)



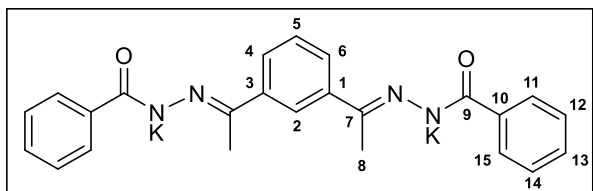
1,3-Diacetoxybenzol (3.00 g, 18.5 mmol, 1.0 eq) und Benzoylhydrazin (5.03 g, 37.0 mmol, 2.0 eq) wurden in Ethanol (300 mL) vorgelegt und mit Eisessig (4.0 mL) versetzt. Das Gemisch wurde für 3 Stunden unter Rückflussbedingungen erhitzt, wobei nach einiger Zeit

das Ausfallen eines farblosen Feststoffs beobachtet wurde. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt,

der Feststoff filtriert und mit Ethanol (15 mL), sowie Diethylether (15 mL) gewaschen und anschließend im Feinvakuum bei 80 °C getrocknet. Diacetoxybenzyl-bis(benzoylhydrazin) (**106**) wurde als farbloser Feststoff (6.81 g, 17.09 mmol, 92%) erhalten.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300.2 MHz): δ / ppm = 10.82 (s, 2 H, NH), 8.28 (bs, 1 H, H-3), 7.89 (bs, 6 H, H-12 + H-13 + H-14), 2.40 (m, 7 H, H-2 + H-4 + H-6 + H-11 + H-15), 2.41 (s, 6 H, H-8). **¹³C-NMR** (DMSO-*d*₆, 75.5 MHz): δ / ppm = 163.7 (C-9), 155.3 (C-7), 138.3 (C-1 + C-2), 134.1 (C-10), 131.4 (C-13), 128.4 (C-4 + C-6), 128.2 (C-12 + C14), 127.3 (C-11 + C-15), 124.2 (C-2), 14.1 (C-8). **HR-ESI(+)-MS** berechnet für [M+Na]⁺: m/z = 421.1640, gefunden: m/z = 421.1635. **Elementaranalyse** berechnet für C₂₄H₂₂N₂O₄ (398.47 g/mol): berechnet (gefunden): C: 72.34% (72.06%), H: 5.57% (5.55%), N: 14.06% (14.06%), O: 8.03% (9.27%). **IR** $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3181 (w), 3054 (w), 1651 (vs), 1602 (m), 1574 (m), 1446 (w), 1381 (s), 1261 (m), 1149 (m), 1113 (w), 1068 (w), 1024 (w), 904 (w), 778 (w), 710 (w), 681 (s), 663 (m), 567 (w), 532 (w).

5.4.8.10 Darstellung von K₂(dabbh) (**107**)

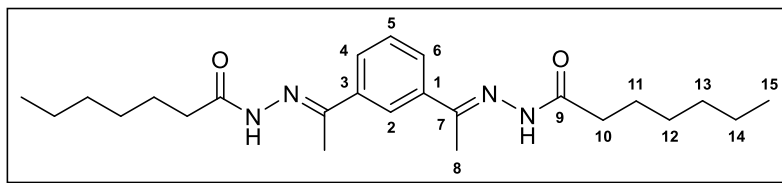


Es wurde Diacetoxybenzol-bis(benzoylhydrazin) (**106**) (400 mg, 1.00 mmol, 1.0 eq) in THF (30 mL) vorgelegt und mit einer Suspension von Kaliumhydrid (80.5 mg, 2.01 mmol, 2.0 eq) in THF (20 mL) versetzt. Das Gemisch wurde für 2 Stunden unter Rückfluss-

bedingungen erhitzt, wobei einhergehend mit einer Gasentwicklung die vorgelegte Suspension langsam in eine gelbe Lösung überging. Anschließend wurde die Lösung im Feinvakuum eingengt und in *n*Pentan (10 mL) aufgenommen. Der dabei ausgefallene Feststoff wurde mittels einer G4-Fritte filtriert, der Filterkuchen mit *n*Pentan (20 mL), sowie Toluol (20 mL), gewaschen und anschließend im Feinvakuum getrocknet. K₂(dabbh) (**107**) konnte als gelber Feststoff (381 mg, 0.80 mmol, 80%) erhalten werden.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300.2 MHz): δ / ppm = 8.53 (s, 1 H, H-5), 8.21-8.18 (m, 3 H, H-2 + H-5 + H-6), 7.42–7.29 (m, 10 H, H-11 + H-12 + H-13 + H-14 + H-15), 2.39 (s, 6 H, H-8). **¹³C-NMR** (DMSO-*d*₆, 75.5 MHz): δ / ppm = 168.6 (C-9), 148.7 (C-7), 142.6 (C-13), 141.3 (C-4 + C-6), 127.8 (C-12 + C-14), 127.5 (C-2), 127.6 (C-11 + C-15), 126.9, 123.4, 121.1 (C-2), 13.1 (C-8). **Elementaranalyse** berechnet für C₂₄H₂₀N₂O₄K₂ (474.65 g/mol): berechnet (gefunden): C: 60.73% (60.30%), H: 4.25% (4.57%), N: 11.80% (11.11%), O: 6.74% (8.03%). **IR** $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 1586 (w), 1512 (vs), 1434 (w), 1338 (s), 1293 (w), 1254 (w), 1169 (w), 1148 (w), 1025 (w), 965 (w), 795 (w), 713 (vs), 676 (w), 656 (w).

5.4.8.11 Darstellung von Diacetoxybenzyl-bis(heptansäurehydrazin) (**H₂dabhh**) (**109**)



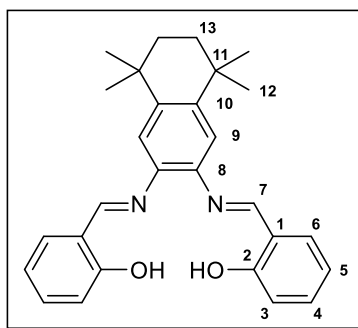
Es wurden 1,3-Diacetoxybenzol (628 mg, 3.88 mmol, 1.0 eq) und Heptansäurehydrazid (1.12 g, 7.75 mmol, 2.0 eq) in Ethanol (20 mL) vorgelegt und für 2 Tage

unter Rückflussbedingungen erhitzt. Die Suspension wurde daraufhin im Feinvakuum eingengt, der Feststoff mittels Filtration abgetrennt und mit Ethanol (10 mL), sowie *n*Pentan (10 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Feinvakuum bei 100 °C wurde **H₂dabhh** (**109**) als gelber Feststoff (347 mg, 0.84 mmol, 22%) erhalten.

Die im ¹H-NMR-Spektrum detektierten Signale weisen eine Signalverbreiterung auf. Die Bestimmung der Multiplizitäten der Signale ist daher nicht möglich.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300.2 MHz): δ / ppm = 10.40 (s, 2 H, NH), 8.43–7.41 (m, 4 H, H-2 + H-3 + H-4 + H-5 + H-6), 2.65 (bs, 4 H, H-10), 2.28 (bs, 6 H, H-8), 1.60 (bs, 4 H, H-11), 1.28 (bs, 12 H, H-12 + H-13 + H-14), 0.85 (bs, 6 H, H-15). **¹³C-NMR** (DMSO-*d*₆, 75.5 MHz): δ / ppm = 175.2 (C-9), 169.1 (C-7), 146.3 (C-1 + C-3), 138.4 (C-4 + C-6), 126.4 (C-2), 105.2 (C-5), 32.4 (C-10), 32.1 (C-13), 28.5 (C-12), 24.3 (C-11), 22.0 (C-14), 13.8 (C-8), 13.4 (C-15). **DC** (Kieselgel): R_f = 0.23 (Toluol/THF, 1:1), R_f = 0.92 (Ethanol/*n*Pentan, 1:1). **HR-ESI(+)-MS** berechnet für [M+Na]⁺: m/z = 437.2887, gefunden: m/z = 437.2893. **Elementaranalyse** berechnet für C₂₄H₃₈N₂O₄ (414.59 g/mol): berechnet (gefunden): C: 69.53% (69.29%), H: 9.24% (8.39%), N: 13.51% (13.98%). **IR** $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3187 (w), 3072 (w), 2922 (m), 2854 (w), 1661 (vs), 1591 (w), 1460 (m), 1398 (m), 1317 (m), 1251 (m), 1207 (m), 902 (w), 837 (m), 682 (m), 593 (m).

5.4.8.12 Darstellung von *N,N'*-Bis(salicyliden)-tetrahydro-tetramethyl-naphthalindiamin (**114**)

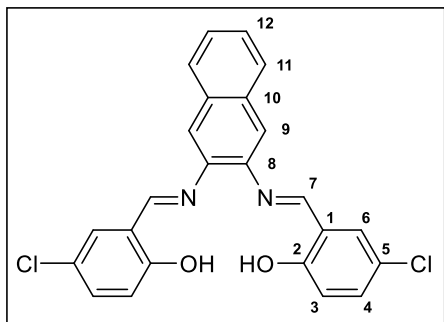


5,6,7,8-Tetrahydro-5,5,8,8-tetramethylnaphthalin-2,3-diamin (50.0 mg, 0.23 mmol, 1.0 eq) wurde in Ethanol (15 mL) vorgelegt, mit Salicylaldehyd (56.0 mg, 0.46 mmol, 2.0 eq) versetzt und für 2 Tage unter Rückflussbedingungen erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die entstandene Suspension filtriert und der Filterkuchen mit *n*Pentan (10 mL), sowie Ethanol (2 mL) gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

Die im ¹H-NMR-Spektrum detektierten Signale für H-3 (Multipllett) und H-9 (Singulett) überlagern sich. Bei H-3 könnte es sich auch um ein Dublett vom Dublett handeln, was aber aus besagtem Grund nicht klar erkennbar ist.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300.2 MHz): δ / ppm = 13.10 (s, 2 H, OH), 8.92 (s, 2 H, H-7), 7.66 (dd, ³*J*_{HH} = 7.8 Hz, ⁴*J*_{HH} = 1.3 Hz, 2 H, H-6), 7.44–7.35 (m, 2 H, H-3), 7.39 (s, 2 H, H-9), 7.01–6.91 (m, 4 H, H-4 + H-5), 1.69 (s, 4 H, H-13), 1.34 (s, 12 H, H-12). **¹³C-NMR** (DMSO-*d*₆, 75.5 MHz): δ / ppm = 163.5 (C-2), 160.4 (C-7), 144.5 (C-10), 139.8 (C-8), 133.1 (C-6), 132.4 (C-4), 119.4 (C-5), 118.8 (C-9), 117.3 (C-1), 116.5 (C-3), 34.5 (C-11), 34.2 (C-13), 31.5 (C-12). **HR-ESI(+)-MS** berechnet für [M+Na]⁺: m/z = 449.2199, gefunden: m/z = 449.2201.

5.4.8.13 Darstellung von *para*-Chlor-Salnaphen (**115**)



4-Chlor-Salicylaldehyd (400 mg, 2.55 mmol, 2.0 eq) wurde mit 2,3-Diaminonaphthalin (202 mg, 1.28 mmol, 1.0 eq) in Methanol (25 mL) vorgelegt und für 3 Stunden unter Rückflussbedingungen erhitzt. Die entstandene orangefarbene Suspension wurde nach Abkühlen auf Raumtemperatur für 16 Stunden bei $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Der ausgefallene Feststoff wurde mittels Filtration abgetrennt und der Filterkuchen mit Methanol (5 mL), sowie *n*Pentan (5 mL) gewaschen. Das Produkt wurde aus Methanol umkristallisiert und

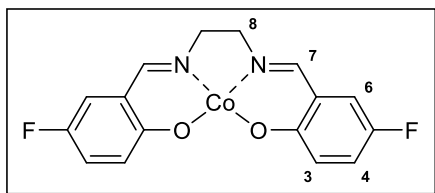
anschließend im Feinvakuum bei $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet. Dabei wurde *para*-Chlor-Salnaphen (**115**) als orangefarbener Feststoff (447 mg, 1.03 mmol, 80%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 300.2 MHz): δ / ppm = 12.82 (s, 2 H, OH), 9.05 (s, 2 H, H-7), 7.99–7.92 (m, 2 H, H-10), 7.92 (s, 2H, H-9), 7.83 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.7\text{ Hz}$, 2 H, H-6), 7.56–7.53 (m, 2 H, H-11), 7.46 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.3\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 2.7\text{ Hz}$, 2 H, H-4), 7.03 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3\text{ Hz}$, 2 H, H-3). **$^{13}\text{C-NMR}$** (DMSO- d_6 , 75.5 MHz): δ / ppm = 162.3 (C-2), 159.0 (C-7), 142.1 (C-8), 132.9 (C-4), 132.5 (C-10), 130.6 (C-6), 127.7 (C-11), 126.4 (C-12), 122.6 (C-5), 120.9 (C-9), 118.7 (C-1), 116.6 (C-3). **HR-ESI(+)-MS** berechnet für $[\text{M}+\text{Na}]^+$: $m/z = 457.0481$, gefunden: $m/z = 457.0491$. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ (435.30 g/mol): berechnet (gefunden): C: 66.22% (65.40%), H: 3.70% (3.74%), N: 6.44% (6.45%).

5.4.9 Cobalt(II)-Komplexe auf Basis von N_2O_2 -Chelatliganden

Die in diesem Abschnitt aufgeführten Synthesen erfordern i. d. R. die Verwendung von Schutzgastechniken und absolutierten Lösungsmitteln. Innerhalb der beschriebenen Komplexe ist das Cobalt(II)-Ion quadratisch planar umgeben, was zur Folge hat, dass nur ein ungepaartes Elektron vorliegt und die Charakterisierung mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zumindest unter Erhalt stark verschobener und verbreiteter Signale möglich wird. Eine Zuordnung kann nur in einigen Ausnahmen erfolgen.

5.4.9.1 Darstellung von $[\text{Co}(p\text{-F-salen})]$ (**88**)



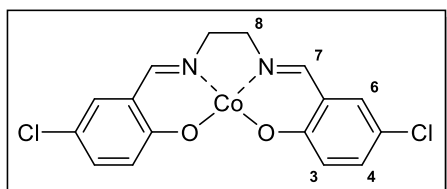
Para-Fluor- H_2Salen (**85**) (429 mg, 1.41 mmol, 1.0 eq) wurde in Methanol (20 mL) vorgelegt und mit einer Suspension von $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{ H}_2\text{O}$ (351 mg, 1.41 mmol, 1.0 eq) in Methanol (10 mL) versetzt. Das Gemisch wurde für 21 Stunden unter Rückflussbedingungen gerührt und der entstandene Feststoff nach Abkühlen

auf Raumtemperatur mittels einer G4-Fritte abgetrennt. Der Filterkuchen wurde mit wenig Methanol (3 mL) und *n*Pentan (10 mL) gewaschen und abschließend im Feinvakuum bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet. $[\text{Co}(p\text{-F-salen})]$ (**88**) konnte als schwarzer, lila-schimmernder Feststoff (411 mg, 1.04 mmol, 74%) erhalten werden.

Die Zuordnung der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erfolgte in Anlehnung an die zitierte Literatur.^[289]

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 300.2 MHz): δ / ppm = 70.61 (H-7), 51.02 (H-8), 17.93 (H-4), 13.15 (H-6), 7.61 (H-3). **HR-LIFDI(+)-MS** berechnet für $[\text{M}]^+$: m/z = 361.0199, gefunden: m/z = 361.0173. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{F}_2\text{Co}$ (361.21 g/mol): berechnet (gefunden): C: 53.20% (53.82%), H: 3.35% (3.37%), N: 7.76% (7.90%). **IR** $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 1598 (m), 1532 (s), 1452 (m), 1422 (m), 1349 (w), 1302 (m), 1245 (m), 1211 (m), 1188 (m), 1142 (m), 1088 (m), 966 (w), 934 (w), 862 (m), 807 (vs), 778 (s), 620 (w), 464 (m).

5.4.9.2 Darstellung von $[\text{Co}(p\text{-Cl-salen})]$ (**89**)^[289]

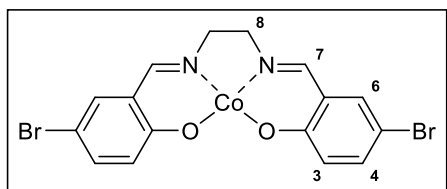


Para-Chlor- H_2Salen (**86**) (318 mg, 0.94 mmol, 1.0 eq) wurde in Methanol (20 mL) vorgelegt und mit einer Suspension von $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (235 mg, 0.94 mmol, 1.0 eq) in Methanol (10 mL) versetzt. Das Gemisch wurde für 16 Stunden unter Rückflussbedingungen gerührt und der entstandene Feststoff nach Abkühlen auf Raumtemperatur mittels einer G4-Fritte abgetrennt. Der Filterkuchen wurde mit wenig Methanol (3 mL) und *n*Pentan (10 mL) gewaschen und anschließend im Feinvakuum bei 100 °C getrocknet. $[\text{Co}(p\text{-Cl-salen})]$ (**89**) konnte als rotbrauner Feststoff (293 mg, 0.74 mmol, 79%) erhalten werden.

Die Zuordnung der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erfolgte in Anlehnung an die zitierte Literatur.^[289]

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 300.2 MHz): δ / ppm = 114.16 (H-7), 69.94 (H-8), 19.44 (H-4), 14.33 (H-6), 11.47 (H-3). **HR-LIFDI(+)-MS** berechnet für $[\text{M}]^+$: m/z = 392.9608, gefunden: m/z = 392.9622. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Co}$ (394.12 g/mol): berechnet (gefunden): C: 48.76% (48.68%), H: 3.07% (3.07%), N: 7.11% (7.18%). **IR** $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2923 (w), 1594 (m), 1518 (s), 1446 (m), 1412 (m), 1369 (w), 1333 (w), 1302 (m), 1180 (m), 1133 (w), 1088 (m), 1069 (m), 936 (w), 815 (s), 714 (vs), 664 (m), 522 (w), 465 (m).

5.4.9.3 Darstellung von $[\text{Co}(p\text{-Br-salen})]$ (**90**)



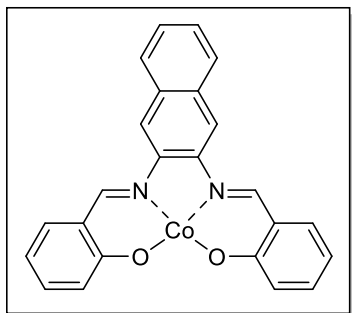
Para-Brom- H_2Salen (**87**) (431 mg, 1.02 mmol, 1.0 eq) wurde in Methanol (20 mL) vorgelegt, mit einer Suspension von $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (253 mg, 1.02 mmol, 1.0 eq) in Methanol (10 mL) versetzt und für 16 Stunden unter Rückflussbedingungen gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der entstandene Feststoff über eine G4-Fritte abgetrennt und mit Methanol (5 mL) sowie *n*Pentan (5 mL) gewaschen und im Feinvakuum bei 100 °C getrocknet. Der Komplex $[\text{Co}(p\text{-Br-salen})]$ (**90**) wurde als dunkelroter Feststoff (422 mg, 0.87 mmol, 85%) erhalten.

Die Zuordnung der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erfolgte in Anlehnung an die zitierte Literatur.^[289]

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 300.2 MHz): δ / ppm = 120.92 (H-7), 69.64 (H-8), 19.52 (H-4), 14.57 (H-6), 11.64 (H-3). **HR-LIFDI(+)-MS** berechnet für $[\text{M}]^+$: m/z = 482.8577, gefunden: m/z = 482.8394. **Elementaranalyse**

berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}_2\text{Co}$ (483.03 g/mol): berechnet (gefunden): C: 39.79% (39.52%), H: 2.50% (2.50%), N: 5.80% (5.78%).

5.4.9.4 Darstellung von [Co(salnaphen)] (93)

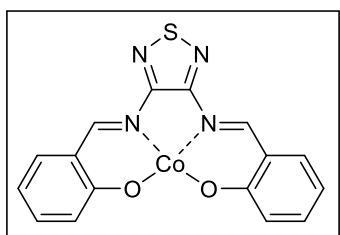


$\text{H}_2\text{Salnaphen}$ (**95**) (200 mg, 0.55 mmol, 1.0 eq) wurde in Methanol (15 mL) vorgelegt, mit einer Suspension von $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (136 mg, 0.55 mmol, 1.0 eq) in Methanol (15 mL) versetzt und für 5 Stunden unter Rückflussbedingungen erhitzt. Nach Abkühlen des Gemischs auf Raumtemperatur wurde der ausgefallene Feststoff mittels Filtration über eine G4-Fritte abgetrennt, mit Methanol (10 mL) gewaschen und im Feinvakuum bei 100 °C getrocknet. [Co(salnaphen)] (**93**) konnte als dunkelbrauner Feststoff (204 mg, 0.48 mmol, 88%) erhalten werden.

Die Verbindung kristallisiert mit einem Methanol-Molekül aus, welches axial an das Cobalt(II)-Ion koordiniert. Dies konnte durch entsprechende Signale im ^1H -NMR-Spektrum, sowie einer Einkristallstrukturanalyse und einer Elementaranalyse bestätigt werden.

^1H -NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 300.2 MHz): δ / ppm = 238.23 (bs), 26.16 (bs), 25.62 (bs), 16.84 (bs), 16.33 (bs), 14.76 (bs), 11.02 (bs), 4.08 (CH_3OH), 3.19 (CH_3OH), -3.67 (bs). **HR-LIFDI(+)-MS** berechnet für $[\text{M}]^+$: $m/z = 423.0544$, gefunden: $m/z = 423.0542$. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{Co} + \text{CH}_3\text{OH}$ (455.38 g/mol): berechnet (gefunden): C: 65.94% (65.23%), H: 4.43% (4.43%), N: 6.15% (6.22%).

5.4.9.5 Darstellung von [Co(salathiadiazol)] (94)



$\text{H}_2\text{Salathiadiazol}$ (**96**) (200 mg, 0.62 mmol, 1.0 eq) wurde in Methanol (20 mL) vorgelegt, mit einer Suspension von $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (154 mg, 0.62 mmol, 1.0 eq) in Methanol (20 mL) versetzt und für 15 Stunden unter Rückflussbedingungen erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der erhaltene Feststoff mittels einer G4-Fritte abgetrennt, mit *n*Pentan (15 mL) gewaschen und anschließend im Feinvakuum getrocknet. [Co(salathiadiazol)] (**94**) wurde als roter Feststoff (179 mg, 0.47 mmol, 76%) erhalten.

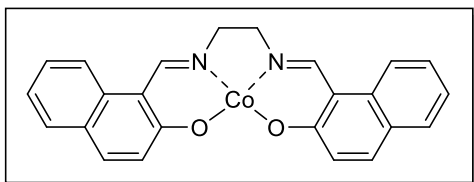
Die Verbindung kristallisiert mit einem Methanol-Molekül aus, welches axial an das Cobalt(II)-Ion koordiniert. Dies konnte durch entsprechende Signale im ^1H -NMR-Spektrum, sowie einer Einkristallstrukturanalyse und einer Elementaranalyse bestätigt werden.

^1H -NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 300.2 MHz): δ / ppm = 48.93 (bs), 38.87 (bs), 24.67 (bs), 23.94 (bs), 4.02 (CH_3OH), 3.18 (CH_3OH). **HR-LIFDI(+)-MS** berechnet für $[\text{M}]^+$: $m/z = 380.9857$, gefunden: $m/z = 380.9845$. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\text{SCo} + \text{CH}_3\text{OH}$ (381.28 g/mol): berechnet (gefunden): C: 49.40% (49.12%), H: 3.41% (3.48%), N: 13.56% (13.82%), S: 7.76% (7.74%). **IR** $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 1606 (s), 1582 (s), 1521 (s), 1487 (m),

1441 (vs), 1380 (m), 1335 (m), 1294 (m), 1186 (s), 1149 (s), 1080 (w), 1034 (s), 958 (m), 787 (m), 753 (vs), 556 (m), 464 (s).

5.4.9.6 Darstellung von [Co(naphen)] (101)^[297,301]

Komplex 101 wird in der Literatur beschrieben, wobei die Synthesestrategie von der eigenen deutlich abweicht und zum Diaqua-Komplex [Co(naphen)(OH₂)₂] führt.^[297] In einer weiteren Veröffentlichung wird eine zur eigenen Vorgehensweise analoge Darstellung beschrieben.^[301]

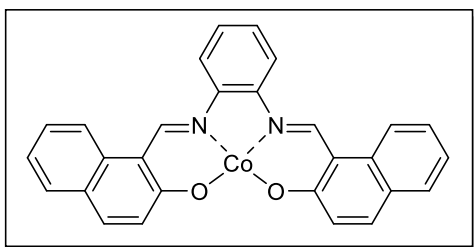


H₂Naphen (**98**) (1.33 g, 3.59 mmol, 1.0 eq) wurde in Methanol (10 mL) vorgelegt, mit einer Suspension von Co(OAc)₂ · 4 H₂O (894 mg, 3.59 mmol, 1.0 eq) in Methanol (10 mL) versetzt und das Gemisch für 6 Stunden unter Rückflussbedingungen gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der ausgefallene Feststoff mittels Filtration abgetrennt und mit Methanol (10 mL), sowie *n*Pentan (10 mL) gewaschen. Nach Trocknung im Feinvakuum wurde [Co(naphen)] (**101**) als rotbrauner Feststoff (1.28 g, 3.01 mmol, 83%) erhalten.

Im erhaltenen ¹H-NMR-Spektrum befinden sich sowohl stark verschobene und verbreiterte Signale, als auch solche, die von der paramagnetischen Natur des Komplexes nicht beeinflusst werden und als scharfe Signale mit erkennbaren Multiplizitäten detektiert wurden.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300.2 MHz): δ / ppm = 100.0 (bs), 15.3 (bs), 11.1 (s), 10.3 (s), 8.05 (m), 8.02 (m), 7.73 (s), 7.71 (s), 7.64 (m), 6.84 (m), 8.81 (m), 6.74 (d, ³J_{HH} = 9.13 Hz), 6.32 (m), 6.20 (s), 5.97 (m), 5.32 (m), 4.02 (s), 3.93 (m), 3.84 (s), -5.93 (bs), -6.99 (bs). **HR-LIFDI(+)-MS** berechnet für [M]⁺: m/z = 425.0700, gefunden: m/z = 425.0691. **Elementaranalyse** berechnet für C₂₄H₁₈N₂O₂Co (425.35 g/mol): berechnet (gefunden): C: 67.77% (69.62%), H: 4.24% (4.52%), N: 6.59% (6.77%). **IR** $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2931 (w), 1636 (m), 1613 (m), 1532 (m), 1353 (m), 1190 (m), 1138 (m), 1095 (m), 828 (s), 736 (vs), 664 (w), 593 (m), 506 (m), 428 (s).

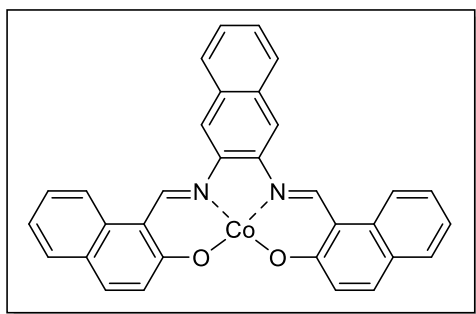
5.4.9.7 Darstellung von [Co(naphphen)] (102)^[298,299,302]



H₂Naphphen (**99**) (750 mg, 1.80 mmol, 1.0 eq) wurde in Methanol (40 mL) vorgelegt, mit Co(OAc)₂ · 4 H₂O (448 mg, 1.80 mmol, 1.0 eq) in Methanol (10 mL) versetzt und für 6 Stunden unter Rückflussbedingungen gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der ausgefallene Feststoff mittels Filtration abgetrennt, mit Methanol (10 mL), sowie *n*Pentan (10 mL) gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. [Co(naphphen)] (**102**) wurde als rotbrauner Feststoff (742 mg, 1.57 mmol, 87%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 300.2 MHz): δ / ppm = 100.0 (bs), 20.9 (bs), 16.3 (bs), 14.8 (bs), 13.0 (bs), 9.30 (bs), 7.19 (bs), 6.64 (bs), -8.82 (bs). **HR-LIFDI(+)-MS** berechnet für $[\text{M}]^+$: m/z = 473.0700, gefunden: m/z = 473.0698. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{Co}$ (473.40 g/mol): berechnet (gefunden): C: 71.04% (71.75%), H: 3.83% (4.01%), N: 5.92% (6.51%). **IR** $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3031 (bs), 1614 (m), 1600 (m), 1567 (m), 1523 (s), 1485 (m), 1387 (m), 1357 (s), 1307 (m), 1280 (m), 1193 (s), 1170 (m), 1027 (w), 981 (w), 876 (w), 801 (m), 1143 (w), 1110 (s), 1098 (m), 1040 (w), 985 (w), 561 (w), 861 (w), 850 (w), 831 (m), 818 (m), 428 (m).

5.4.9.8 Darstellung von [Co(naphnaphen)] (103)^[294,300,327]



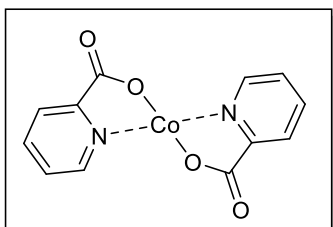
$\text{H}_2\text{Naphnaphen}$ (**100**) (1.00 g, 2.14 mmol, 1.0 eq) wurde in Methanol (40 mL) vorgelegt, mit einer Suspension von $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (465 mg, 2.14 mmol, 1.0 eq) versetzt und für 4 Stunden unter Rückflussbedingungen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der ausgefallene Feststoff mittels Filtration abgetrennt und mit Methanol (10 mL), sowie *n*Pentan (10 mL) gewaschen. Nach anschließendem Trocknen im Feinvakuum wurde [Co(naphnaphen)] (**103**) als rotbrauner Feststoff

(1.01 g, 1.93 mmol, 90%) erhalten.

Im erhaltenen ^1NMR -Spektrum befinden sich sowohl stark verschobene und verbreiterte Signale, als auch solche, die von der paramagnetischen Natur des Komplexes nicht beeinflusst werden und als scharfe Signale mit erkennbaren Multiplizitäten detektiert wurden

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 300.2 MHz): δ / ppm = 100 (bs), 19.5 (bs), 16.1 (bs), 15.1 (s), 12.8 (bs), 9.83 (s), 9.61 (bs), 9.15 (bs), 8.63 (d, $^2J_{\text{HH}}$ = 8.4 Hz), 8.30 (s), 8.00 (m), 7.84 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.2 Hz), 7.37 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.7 Hz), 7.19 (bs), 7.06 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.8 Hz), 6.64 (bs), -8.82 (bs). **HR-LIFDI(+)-MS** berechnet für $[\text{M}]^+$: m/z = 523.0857, gefunden: m/z = 523.0845. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{Co}$ (523.46 g/mol): berechnet (gefunden): C: 73.43% (72.61%), H: 3.85% (3.84%), N: 5.35% (5.28%). **IR** $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3056 (bs), 1614 (m), 1600 (m), 1566 (m), 1525 (s), 1512 (s), 1454 (m), 1432 (w), 1404 (m), 1380 (m), 1366 (s), 1338 (m), 1304 (m), 1244 (w), 1197 (s), 1164 (w), 1147 (m), 1100 (w), 1039 (w), 975 (w), 952 (w), 910 (w), 850 (m), 830 (m), 820 (s), 779 (w), 760 (w), 588 (m), 538 (w), 531 (w), 507 (w), 497 (w), 487 (w), 472 (w), 456 (m), 438 (w), 424 (s).

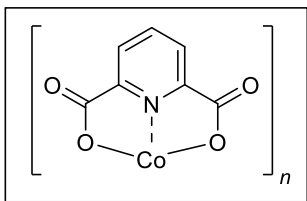
5.4.9.9 Darstellung von [Co(pic)₂] (**104**)^[303]



Picolinsäure (1.00 g, 8.12 mmol, 2.0 eq) wurde in Wasser (10 mL) gelöst, mit einem Überschuss an Kaliumhydroxid in Wasser (5 mL) versetzt und für 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (966 mg, 4.06 mmol, 1.0 eq) in Wasser (10 mL) hinzugegeben und das Gemisch für weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, wobei der orange-gelbe Diaquakomplex der Zielverbindung ausfiel. Dieser wurde mittels Filtration abgetrennt und mit Wasser (30 mL) gewaschen. Durch Trocknen im Feinvakuum bei 100 °C konnte [Co(pic)₂] (**104**) (772 mg, 2.55 mmol, 63%) als lilafarbener, wasserfreier Feststoff erhalten werden.

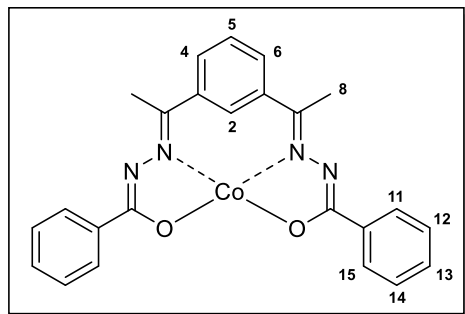
¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300.2 MHz): δ / ppm = 66.94 (bs), 47.98 (bs), 21.61 (bs), 7.25 (bs). **HR-LIFDI(+)-MS** berechnet für $[\text{M}]^+$: m/z = 302.9816, gefunden: m/z = 302.9808, berechnet für $[\text{M}]_2^+$: m/z = 605.9632, gefunden: m/z = 605.9628. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{Co}$ (303.14 g/mol): berechnet (gefunden): C: 47.55% (47.42%), H: 2.66% (2.61%), N: 9.24% (9.36%). **IR** $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 1616 (m), 1587 (s), 1562 (vs), 1475 (w), 1445 (w), 1388 (m), 1342 (m), 1291 (m), 1152 (w), 1045 (w), 1019 (w), 758 (m), 699 (vs), 641 (m), 556 (w), 440 (m).

5.4.9.10 Darstellung von [Co(dipic)]_n (**105**)^[304]



2,6-Pyridindicarbonsäure (551 mg, 3.30 mmol, 1.0 eq) wurde in Methanol (20 mL) vorgelegt, mit einer Suspension von $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (822 mg, 3.30 mmol, 1.0 eq) in Methanol (10 mL) versetzt und für 5 Stunden unter Rückflussbedingungen erhitzt. Die erhaltene lila Suspension wurde nach Abkühlen auf Raumtemperatur mittels einer G4-Fritte filtriert und der Filterkuchen mit Methanol (15 mL) gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. [Co(dipic)]_n (**105**) wurde als lilafarbener Feststoff (515 mg, 2.30 mmol, 70%) erhalten.

¹H-NMR (Pyridin-*d*₅, 300.2 MHz): δ / ppm = 95.91 (bs), 28.37 (bs). **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4\text{Co}$ (224.04 g/mol): berechnet (gefunden): C: 37.53% (37.06%), H: 1.35% (1.54%), N: 6.25% (6.20%). **IR** $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3111 (w), 1654 (m), 1596 (s), 1574 (s), 1478 (w), 1449 (m), 1389 (vs), 1297 (m), 1073 (m), 760 (s), 739 (vs), 685 (s), 601 (w), 486 (w), 427 (s).

5.4.9.11 Darstellung von [Co(dabbh)] (**108**)

H₂dabbh (**106**) (589 mg, 1.50 mmol, 1.0 eq) wurde in Toluol (50 mL) vorgelegt und langsam mit einer Lösung von [Co(hmds)₂(thf)] (678 mg, 1.50 mmol, 1.0 eq) in THF (10 mL) versetzt. Die Suspension wurde für 2 Stunden bei 75 °C gerührt und der dabei entstandene braune Feststoff mittels Filtration anschließend abgetrennt. Nach Waschen des Rückstands mit THF (10 mL), *n*-Pentan (10 mL) und Ethanol (10 mL) wurde dieser im Feinvakuum getrocknet. [Co(dabbh)] (**108**) wurde als hellbrauner

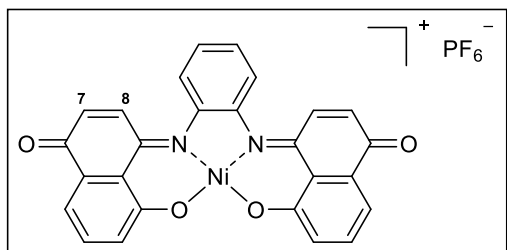
Feststoff (637 mg, 1.39 mmol, 93%) erhalten.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300.2 MHz): δ / ppm = -11.75 (bs, 6 H, H-8), 12.88 (bs, 3 H), 17.13 (bs, 7 H, H-2 + H-4 + H-6 + H-11 + H-15), 23.24 (bs, 4 H). **Elementaranalyse** berechnet für C₂₄H₂₀N₂O₄Co (455.09 g/mol): berechnet (gefunden): C: 63.30% (63.15%), H: 4.43% (4.42%), N: 12.30% (12.30%). **IR** $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3056 (w), 1590 (w), 1568 (w), 1493 (s), 1431 (m), 1362 (vs), 1298 (w), 1277 (w), 1169 (w), 1142 (w), 1103 (w), 1067 (w), 1028 (w), 984 (w), 795 (w), 706 (vs), 593 (w), 514 (w), 491 (w).

5.4.10 Darstellung naphthochinoniminbasierter N_2O_2 -Chelatliganden

Die in diesem Kapitel aufgeführten Verbindungen wurden zur Vervollständigung eigener Vorarbeiten^[328] durchgeführt und dienen als Grundlage für ein einzureichendes Manuskript. In den Vorarbeiten wurde der naphthochinoniminbasierte N_2O_2 -Chelatligand $H_2Juglophen$, sowie diverse Übergangsmetallkomplexe dieses Liganden synthetisiert, charakterisiert und auf ihr elektrochemisches Verhalten hin untersucht. Die zu Beginn der eigenen Promotion durchgeführten Folgearbeiten erweitern die Untersuchungen dieses Ligandensystems. Am Beispiel des in der eigenen Masterarbeit beschriebenen Komplex $[Ni(juglophen)]$ sollte durch gezielte Einelektron-Oxidation, bzw. -Reduktion das Verhalten im Hinblick auf den *non-innocent*-Charakter von Juglophen untersucht werden.

5.4.10.1 Darstellung von $[Ni(juglophen)][PF_6]$ (**116**)



Unter Schutzgasatmosphäre wurden $[Ni(juglophen)]^{66}$ (60.0 mg, 0.13 mmol, 1.0 eq) und $AgPF_6$ (32 mg, 0.13 mmol, 1.0 eq) in DCM (20 mL) vorgelegt und über 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene Suspension wurde über einen Spritzenfilter filtriert und das erhaltene grau-schwarze Filtrat im Feinvakuum auf wenige Milliliter eingengt. Der Rückstand wurde in *n*Pentan (10 mL) aufgenommen, der ausgefallene

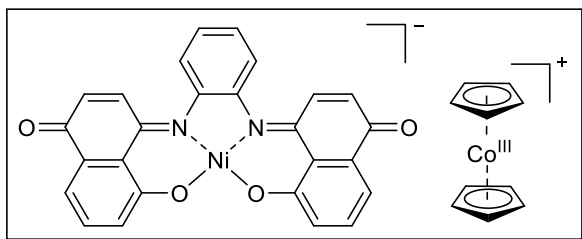
Feststoff mittels Filtration abgetrennt und mit *n*Pentan (15 mL) gewaschen. Nach Trocknung im Feinvakuum konnte $[Ni(juglophen)][PF_6]$ (**116**) als dunkelroter Feststoff (75.3 mg, 0.12 mmol, 96%) erhalten werden.

Ein ^{13}C -NMR-Spektrum konnte aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung nicht erhalten werden.

1H -NMR (CD_2Cl_2 , 300.2 MHz): δ / ppm = 7.68 (d, $^3J_{HH} = 10.3$ Hz, 2 H, H-7), 7.56 (bs, 2 H), 7.41–7.31 (bs, 4 H), 7.24 (bs, 2 H), 7.11 (bs, 2 H), 6.78 (d, $^3J_{HH} = 10.4$ Hz, 2 H, H-8). **^{19}F - $\{^1H\}$ -NMR** (CD_2Cl_2 , 75.5 MHz): δ / ppm = -73.1 (d, $^3J_{PF} = 2.5$ Hz, PF_6). **Elementaranalyse** berechnet für $C_{26}H_{14}N_2O_4PF_6Ni$ (622.07 g/mol): berechnet (gefunden): C: 50.20% (51.98%), H: 2.27% (2.89%), N: 4.50% (4.97%). **IR** $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 2922 (w), 1650 (m), 1607 (w), 1576 (m), 1492 (m), 1452 (w), 1375 (w), 1292 (m), 1258 (m), 1155 (m), 835 (vs), 813 (vs), 756 (s), 632 (w), 556 (s), 491 (m). **UV/Vis** (DCM) λ / nm = 227 (s), 271 (s), 426 (w), 517 (w). **EPR** (DCM, c = 1 mmol/L, 9.18 GHz, 130 K) g(iso) = 2.0040.

⁶⁶ Der N_2O_2 -Chelatligand $H_2Juglophen$ wurde ausgehend von 1,5-Dihydroxynaphthalin und 1,2-Phenylendiamin in einer 8-Elektronen-Oxidation mittels $PhI(OAc)_2$ erhalten. Die Reagenzien wurden in einem 1:1-Volumengemisch an Wasser und Ethanol für zwei Stunden gerührt, wobei das Rohprodukt als roter Feststoff ausfiel. Dieser wurde mittels Filtration abgetrennt und die Zielverbindung daraus säulenchromatographisch isoliert.^[328]

Über eine Umsetzung des Liganden mit $Ni(OAc)_2 \cdot 4 H_2O$ in Methanol unter Rückflussbedingungen wurde nach Aufreinigung der neutrale Komplex $[Ni(juglophen)]$ erhalten.^[328]

5.4.10.2 Darstellung von $[\text{Ni}(\text{juglophen})][\text{Co}^{\text{III}}(\text{Cp})_2]$ (**117**)

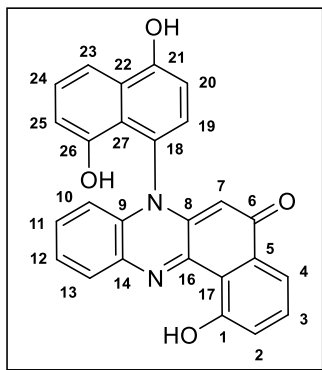
Unter Schutzgasatmosphäre wurden $[\text{Ni}(\text{juglophen})]$ (74.0 mg, 0.16 mmol, 1.0 eq) und frisch sublimiertes $[\text{Co}(\text{Cp})_2]$ (29.0 mg, 0.16 mmol, 1.0 eq) vorgelegt, in DCM (15 mL) aufgenommen und für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde auf etwa das halbe Volumen eingengt, mit *n*Pentan (15 mL)

versetzt und der ausgefallene Feststoff mittels Filtration abgetrennt und mit *n*Pentan (15 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Feinvakuum wurde $[\text{Ni}(\text{juglophen})][\text{Co}^{\text{III}}(\text{Cp})_2]$ (**117**) als schwarzer Feststoff (95.0 mg, 0.13 mmol, 81%) erhalten.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4\text{NiCo} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (811.29 g/mol): berechnet (gefunden): C: 60.70% (60.84%), H: 4.47% (3.94%), N: 3.45% (4.21%). **IR** $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3051 (w) 2959 (w), 2921 (w), 1577 (s), 1455 (s), 1488 (s), 1456 (s), 1412 (vs), 1289 (m), 1218 (s), 1143 (vs), 1063 (vs), 1009 (vs), 837 (m), 806 (s), 749 (s), 615 (w), 456 (s). **UV/Vis** (DCM) λ / nm = 269 (s), 440 (w).

5.4.10.3 Darstellung von *N*-(21,26-Dihydroxynaphthalin)-C5,C17-(1-Hydroxybenzol)-Phenanzin-6-on (**118**)

Die beschriebene Verbindung wurde als Nebenprodukt in der Synthese von $\text{H}_2\text{Juglophen}$ isoliert.



1,5-Dihydroxynaphthalin (590 mg, 3.70 mmol, 2.0 eq) und 1,2-Phenylendiamin (200 mg, 1.58 mmol, 1.0 eq) wurden in Ethanol (50 mL) und Wasser (50 mL) vorgelegt und langsam mit Iodbenzoldiacetat (2.40 g, 7.40 mmol, 4.0 eq) versetzt. Das Gemisch wurde für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei das Ausfallen eines rotbraunen Feststoffes beobachtet wurde. Die Suspension wurde mit Wasser (100 mL) und einer wässrigen Salzsäure-Lösung (5%, 8 mL), sowie mit Natriumchlorid (5.00 g) versetzt und für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wurde mittels Filtration abgetrennt und mit weiteren Mengen an Wasser (100 mL) gewaschen. Dieser stand zur Isolierung

von $\text{H}_2\text{Juglophen}$ zur Verfügung, während die Zielverbindung nach Eintrocknen des erhaltenen Filtrates im Vakuum und anschließender säulenchromatographischen Aufreinigung (Kieselgel, EtOAc) als Nebenprodukt isoliert wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300.2 MHz, 300 K): δ / ppm = 13.44 (s, 1 H, OH), 7.72 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.1 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.2 Hz, 2 H, H-4 + H-2), 7.62 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.9 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.3 Hz, 1 H, H-25), 7.51 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.9 Hz, 1 H, H-24), 7.43–7.40 (m, 2 H, H-11 + H-10 + H-13), 7.23 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.3 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.3 Hz, 1 H, H-23), 7.13 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.0 Hz, 1 H, H-3), 7.11–7.08 (m, 2 H, H-13 + H-12 + H-11), 7.26 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 10.4 Hz, 1 H, H-19), 6.69 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 10.6 Hz, 1 H, H-20). **HR-ESI(+)-MS** berechnet für $[\text{M}+\text{H}]^+$: m/z = 421.1183, gefunden: m/z = 421.1179. **DC** (Kieselgel): R_f = 0.80 (EtOAc).

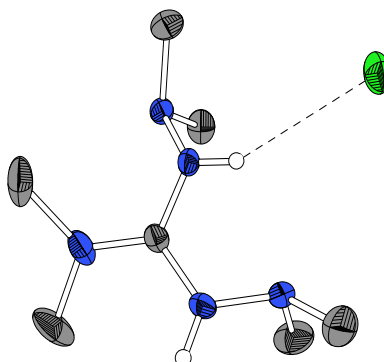
6. Kristallographischer Teil

6.1 INFORMATIONEN ZUR KRISTALLSTRUKTURBESTIMMUNG UND DEN KRISTALLDATENBLÄTTERN

Die Präparation und Messung (Datensammlung) erhaltener Einkristalle erfolgte durch die Mitarbeiter der Serviceabteilung für Kristallstrukturanalyse des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg unter der Leitung von DR. KLAUS HARMS. Die Messungen wurden an einem D8-Quest-Röntgendiffraktometer (Fa. BRUKER) mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) oder an einem StadiVari-Röntgendiffraktometer (Fa. STOE) mit Mo-k α - oder Cu-K α - ($\lambda = 1.54186 \text{ \AA}$) Strahlung durchgeführt. Für die Datensammlung, die Zellverfeinerung und die Datenreduzierung wurde je nach Hersteller des Diffraktometers die Programme SAINT und APEX2^[329] sowie APEX3^[330] oder X-Area^[331] und LANA^[332] verwendet. Die Lösung der Strukturen erfolgte mit SHELXT, SIR-92,^[333] SIR-97,^[334] SIR-2011,^[335] SIR-2014^[336] oder SUPERFLIP^[337]. Die Verfeinerung der Strukturen erfolgte mit SHELXL-2014^[338] über das Programm ShelXle^[339] und in manchen Fällen unterstützend mithilfe von OLEX2.^[340] Die Lösungen mit SHELXT erfolgten innerhalb der APEX3-Oberfläche, wohingegen die Lösungen mit anderen genannten Programmen über die Oberfläche von WinGX^[341] verlief. Für die Visualisierung wurde während der Strukturverfeinerung auf Mercury^[342] zurückgegriffen. Zur Validierung der Strukturen wurde PLATON^[343] verwendet, die finale Bearbeitung der .cif-Dateien erfolgte mithilfe von enCIFer.^[344] In der vorliegenden Arbeit wurden die Strukturabbildungen mit Diamond 4^[345] erstellt und zeigen i. d. R. die Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. In wenigen Ausnahmen wurde für eine bessere Übersichtlichkeit der Molekülstruktur die Stab-Darstellung verwendet. Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet und isotrop verfeinert. Heteroatomgebundene Wasserstoffatome wurden hingegen in der Differenzfourierkarte gefunden und isotrop verfeinert. Für gewöhnlich werden nur die an Heteroaromaten gebundenen Wasserstoffatome abgebildet, nicht koordinierende Lösungsmittelmoleküle werden der besseren Übersichtlichkeit ebenfalls nicht abgebildet. Liegen in der asymmetrischen Einheit zwei Komplexmoleküle vor, so wird der Einfachheit halber nur eines abgebildet und diskutiert. Die farbliche Darstellung aller Atome wurde gemäß den von Jmol^[346] vorgeschlagenen Farbcodes gewählt. Im kristallographischen Anhang befindet sich neben dem Strukturbild eine Auflistung der wesentlichen kristallographischen Kenngrößen gefolgt von einem Kommentar zur Art und Weise des Erhalts der Einkristalle und optional Hinweise zur Strukturverfeinerung. Die im kristallographischen Anhang verwendeten Symbole, welche nicht im allgemeinen Abkürzungsverzeichnis aufgeführt sind, werden nachfolgend erläutert. Letztlich werden tabellarisch die gefundenen, fraktionellen Atomkoordinaten und die isotropen Auslenkungsfaktoren der in der Struktur enthaltenen nicht-Wasserstoffatome aufgelistet.

6.2 ERLÄUTERUNG ZU DEN VERWENDETEN SYMBOLEN

a, b, c	Länge der kristallographischen Achse
α, β, γ	Winkel der Elementarzelle
M	Molare Masse der Verbindung
V	Zellvolumen
Z	Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle
D_{calc}	berechnete Dichte
μ	Absorptionskoeffizient
$F(000)$	(effektive) Anzahl der Elektronen pro Elementarzelle
T	Messtemperatur
λ	Wellenlänge der verwendeten Strahlung
h, k, l	minimale und maximale Millerindizes der gemessenen Reflexe
$I > 2\sigma(I)$	Intensitäten größer als die zweifache Standardabweichung
Θ	Bereich der Beugungswinkel der gemessenen Reflexe
R_{int}	Zuverlässigkeitsfaktor bezüglich Mittelung symmetricabhängiger Reflexe
$C_{(\infty)}$	engl. <i>completeness</i> (bis zu einem Winkel von ∞°)
Tr_{min}/Tr_{max}	minimale und maximale Transmission gemäß der Absorptionskorrektur
$R_I (I > 2\sigma(I))$	Zuverlässigkeitsfaktor für Reflexe mit signifikanter Intensität
$R_I (all)$	Zuverlässigkeitsfaktor für alle Reflexe
$wR_2 (I > 2\sigma(I))$	gewichteter Zuverlässigkeitsfaktor für Reflexe mit signifikanter Intensität
$wR_2 (all)$	gewichteter Zuverlässigkeitsfaktor für alle Reflexe
$Goof (F^2)$	engl. <i>Goodness of fit</i> (Gütefaktor für alle Reflexe)
κ	FLACK-Parameter (bei nicht zentrosymmetrischen Raumgruppen angegeben)
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$	finale, minimale und maximale Differenzelektronendichte

Kristalldaten von Hbdmg · HCl (13)*Strukturlösung und Verfeinerung:* Dr. Lars Hendrik Finger**Kristalldaten** $C_7H_{20}N_5Cl$ $a = 9.0842(8) \text{ \AA}$ $a = 90^\circ$ $V = 1255.4(2) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.110 \text{ Mg/m}^3$

Habitus: farblose Blöcke

 $M = 209.73 \text{ g/mol}$ $b = 10.1399(12) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $Z = 4$ $\mu = 0.277 \text{ mm}^{-1}$ $0.210 \cdot 0.180 \cdot 0.170 \text{ mm}^3$ orthorhombisch, $P2_12_12_1$ $c = 13.6286(15) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 456$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest (BRUKER)

 $\theta = -10 \rightarrow 11$

14059 gemessene Refl.

 $\theta = 2.500 \rightarrow 26.990^\circ$

Absorptionskorrektur: Multiscan

 $T = 253 \text{ K}$ $\kappa = -12 \rightarrow 12$

2729 unabhängige Refl.

 $R_{\text{int}} = 0.0387$ $Tr_{\text{min}} = 0.7056$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -17 \rightarrow 17$ 2121 Refl. mit $I > 2\sigma(I)$ $C_{(25.00^\circ)} = 100\%$ $Tr_{\text{max}} = 0.7455$ **Lösung & Verfeinerung**

2729 Reflexe

Strukturlösung mit SIR97

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0445$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1086$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.163 \text{ e/\AA}^3$

1 Restraints

Verfeinerung mit SHELXL 2014/7

 $R_1 (\text{all}) = 0.0642$ $wR_2 (\text{all}) = 0.1194$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.227 \text{ e/\AA}^3$

132 Parameter

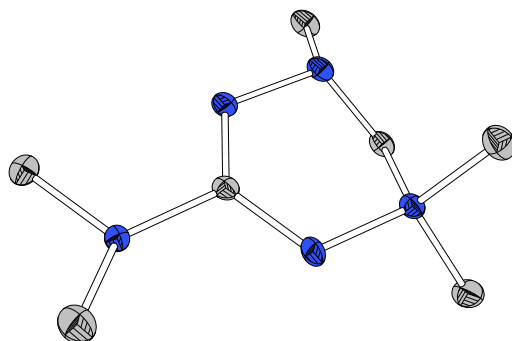
 $Goof (F^2) = 1.073$ **Anmerkung**

Die Kristalle wurden im Rahmen der eigenen Bachelorarbeit^[89] unter der Leitung von KATRIN SCHLECHTER nach Lagerung der flüssigen Substanz Hbdmg (8) bei Raumtemperatur durch Spuren an HCl erhalten. Aufgrund eines Phasenübergangs wurde anstelle von 100 K bei 256 K gemessen, was zu sehr großen Ellipsoiden führt. Die Protonen der NH-Funktion wurden in der Differenzfourierkarte gefunden und isotrop verfeinert. Der Abstand zwischen N4-H4 wurde mit dem Befehl DFIX angepasst.

Fraktionelle Atomkoordinaten (x, y, z) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (U_{eq})

	$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$		$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
C1	0.0528(2)	0.1178(2)	0.72632(16)	0.0457(5)	N1	-0.0319(3)	0.1446(2)	0.65001(15)	0.0707(7)
C2	-0.1891(3)	0.1114(4)	0.6470(3)	0.1004(13)	N2	-0.00419(19)	0.09813(19)	0.81573(13)	0.0450(4)
C3	0.0346(5)	0.1925(4)	0.5579(2)	0.1198(16)	N3	-0.1201(2)	0.1829(2)	0.84625(14)	0.0552(5)
C4	-0.0551(4)	0.2967(3)	0.8954(3)	0.0839(10)	N4	0.1980(2)	0.1064(2)	0.71448(14)	0.0545(5)
C5	-0.2169(3)	0.1099(4)	0.9112(3)	0.1004(12)	N5	0.2889(2)	0.1093(3)	0.79698(15)	0.0629(6)
C6	0.3920(4)	0.2192(4)	0.7855(3)	0.1145(14)	Cl1	0.11926(8)	-0.00737(7)	1.03477(5)	0.0741(2)
C7	0.3639(4)	-0.0167(4)	0.8067(3)	0.1107(14)					

Kristalldaten des Tetrazin Analogon (14)



Kristalldaten

 $C_7H_{17}N_5$
 $a = 7.7539(3) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 932.36(7) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.220 \text{ Mg/m}^3$

Habitus: farblose Blöcke

 $M = 171.25 \text{ g/mol}$
 $b = 9.6111(4) \text{ \AA}$
 $\beta = 103.9430(10)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 0.081 \text{ mm}^{-1}$
 $0.516 \cdot 0.205 \cdot 0.124 \text{ mm}^3$

monoklin, $P2_1/c$
 $c = 12.8908(6) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 376$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (BRUKER)

 $\theta = -10 \rightarrow 10$

23178 gemessene Refl.

 $\theta = 2.672 \rightarrow 30.096^\circ$

Absorptionskorrektur: Multiscan

 $T = 100 \text{ K}$
 $k = -13 \rightarrow 13$

2740 unabhängige Refl.

 $R_{\text{int}} = 0.0395$
 $Tr_{\text{min}} = 0.7005$
 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $l = -18 \rightarrow 18$

2312 Refl. mit $I > 2\sigma(I)$
 $C_{(25.00^\circ)} = 100\%$
 $Tr_{\text{max}} = 0.7460$

Lösung & Verfeinerung

2740 Reflexe

Strukturlösung mit SHELXT

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0392$
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0954$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.249 \text{ e/\AA}^3$

0 Restraints

Verfeinerung mit SHELXL 2014/7

 $R_1 (\text{all}) = 0.0497$
 $wR_2 (\text{all}) = 0.1008$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.323 \text{ e/\AA}^3$

114 Parameter

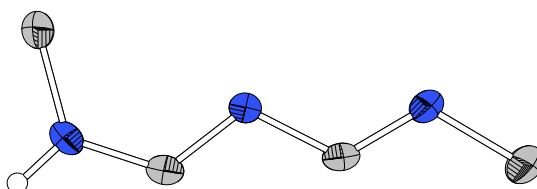
 $GoodF (F^2) = 1.051$

Anmerkung

Die Kristalle wurden als Nebenprodukt bei der versuchten Darstellung von $[\text{Bi}(\text{bdmg})_3]$ erhalten (vgl. Kapitel 1.3.1.2). Aufgrund des vierbindigen Stickstoffatoms N4 müsste es sich insgesamt um ein Zwitterion handeln, die negative Ladung ist folglich am Guanidin-Gerüst lokalisiert.

Fractionelle Atomkoordinaten (x, y, z) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (U_{eq})

	$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$		$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
C1	0.73865(12)	0.38386(9)	0.23818(7)	0.01022(18)	C7	1.00954(13)	0.25012(11)	0.30280(8)	0.0160(2)
C2	0.70972(14)	0.59600(10)	0.45414(7)	0.0168(2)	N1	0.79291(11)	0.44901(8)	0.32964(6)	0.01256(17)
C3	0.49743(12)	0.53144(10)	0.29636(7)	0.01236(18)	N2	0.68029(11)	0.56507(8)	0.34022(6)	0.01234(17)
C4	0.29114(13)	0.45671(11)	0.13218(8)	0.0169(2)	N3	0.59544(11)	0.40251(8)	0.15514(6)	0.01276(17)
C5	0.49956(13)	0.64315(10)	0.12526(7)	0.01426(19)	N4	0.47486(10)	0.50894(8)	0.17839(6)	0.01085(17)
C6	0.85616(14)	0.24083(11)	0.11442(8)	0.0165(2)	N5	0.84169(10)	0.26737(8)	0.22349(6)	0.01166(17)

Kristalldaten von *N*-Methyl-*N'*-(methylaminomethylen)formimidamid (Hmmaf) (27)

Kristalldaten
C₄H₉N₃ $a = 9.0218(18) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 572.7(2) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.150 \text{ Mg/m}^3$

Habitus: farblose Nadeln

 $M = 99.14 \text{ g/mol}$ $b = 6.3859(13) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $Z = 4$ $\mu = 0.077 \text{ mm}^{-1}$ $0.772 \cdot 0.196 \cdot 0.137 \text{ mm}^3$ orthorhombisch, *Pnma* $c = 9.940(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 216$
Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (BRUKER)

 $\theta = -11 \rightarrow 11$

19901 gemessene Refl.

 $\theta = 3.049 \rightarrow 27.148^\circ$

Absorptionskorrektur: Multiscan

 $T = 100 \text{ K}$ $k = -8 \rightarrow 8$

691 unabhängige Refl.

 $R_{\text{int}} = 0.0358$ $T_{\text{min}} = 0.6922$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -12 \rightarrow 12$ 645 Refl. mit $I > 2\sigma(I)$ $C_{(25.00^\circ)} = 99.8\%$ $T_{\text{max}} = 0.7455$
Lösung & Verfeinerung

691 Reflexe

Strukturlösung mit SIR2011

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0362$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1043$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.283 \text{ e/\AA}^3$

0 Restraints

Verfeinerung mit SHELXL 2014/7

 $R_1 (\text{all}) = 0.0387$ $wR_2 (\text{all}) = 0.1068$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.242 \text{ e/\AA}^3$

55 Parameter

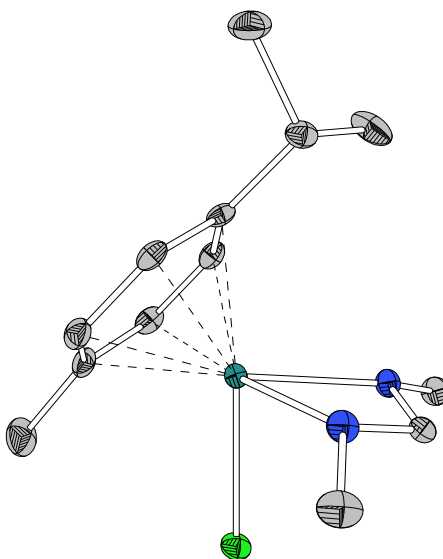
 $GooF (F^2) = 1.181$
Anmerkung

Die Kristalle wurden durch Lagerung der unterkühlten Schmelze nach Destillation über Nacht bei Raumtemperatur erhalten.

Fractionelle Atomkoordinaten (*x*, *y*, *z*) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (U_{eq})

	<i>x</i> / Å	<i>y</i> / Å	<i>z</i> / Å	U_{eq} / Å ²		<i>x</i> / Å	<i>y</i> / Å	<i>z</i> / Å	U_{eq} / Å ²
C1	0.10331(16)	0.2500	0.53551(14)	0.0225(4)	N1	-0.02567(13)	0.2500	0.62194(12)	0.0207(3)
C2	-0.01723(15)	0.2500	0.75441(14)	0.0191(3)	N2	0.10801(13)	0.2500	0.82044(11)	0.0182(3)
C3	0.09238(14)	0.2500	0.95830(14)	0.0185(3)	N3	0.20458(13)	0.2500	1.03555(11)	0.0201(3)
C4	0.17790(19)	0.2500	1.18050(14)	0.0244(4)					

Kristalldaten von [RuCl(*p*-cymol)(dmfa)] (29)



Kristalldaten

$C_{13}H_{21}N_2ClRu$
 $a = 10.2770(6) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 2815.9(3) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.613 \text{ Mg/m}^3$
 Habitus: klare gelbe Blöcke

$M = 341.84 \text{ g/mol}$
 $b = 16.8754(10) \text{ \AA}$
 $\beta = 92.336(2)^\circ$
 $Z = 8$
 $\mu = 1.284 \text{ mm}^{-1}$
 $0.246 \cdot 0.099 \cdot 0.061 \text{ mm}^3$

monoklin, $P2_1/c$
 $c = 16.2504(10) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 1392$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (BRUKER)
 $\theta = -13 \rightarrow 13$
 56782 gemessene Refl.
 $\theta = 2.322 \rightarrow 27.174^\circ$
 Absorptionskorrektur: Multiscan

$T = 100 \text{ K}$
 $k = -21 \rightarrow 21$
 6252 unabhängige Refl.
 $R_{\text{int}} = 0.0624$
 $Tr_{\text{min}} = 0.7021$

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $l = -20 \rightarrow 20$
 5159 Refl. mit $I > 2\sigma(I)$
 $C_{(25.00^\circ)} = 100\%$
 $Tr_{\text{max}} = 0.7455$

Lösung & Verfeinerung

6252 Reflexe
 Strukturlösung mit SHELXT
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0319$
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0507$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.589 \text{ e/\AA}^3$

0 Restraints
 Verfeinerung mit SHELXL 2014/7
 $R_1 (\text{all}) = 0.0474$
 $wR_2 (\text{all}) = 0.0537$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.460 \text{ e/\AA}^3$

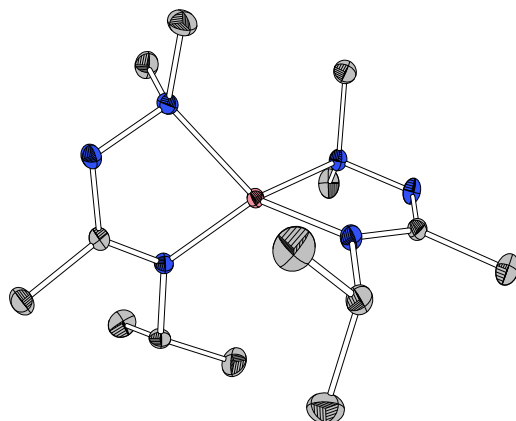
317 Parameter
 $Goof (F^2) = 1.069$

Anmerkung

Die Kristalle wurden durch Einengen einer *n*Hexan Lösung des Komplexes im Feinvakuum erhalten. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei unabhängige Komplex-Moleküle.

Fraktionelle Atomkoordinaten (x, y, z) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (U_{eq})

	$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
Ru1	0.22430(2)	0.62073(2)	0.42531(2)	0.00838(6)	C16	0.8829(3)	0.62177(18)	-0.00663(18)	0.0190(6)
Ru2	0.72806(2)	0.53162(2)	0.13991(2)	0.00937(6)	C17	0.4420(3)	0.4331(2)	0.1353(2)	0.0263(8)
C1	0.4626(3)	0.58190(17)	0.42742(16)	0.0118(6)	C18	0.5237(3)	0.50135(18)	0.16667(18)	0.0162(6)
C2	0.3742(3)	0.45511(16)	0.37949(17)	0.0147(6)	C19	0.6026(3)	0.49437(17)	0.23907(17)	0.0154(6)
C3	0.4886(3)	0.70850(17)	0.49818(19)	0.0175(6)	C20	0.6851(3)	0.55775(17)	0.26493(16)	0.0126(6)
C4	-0.0650(3)	0.62254(19)	0.51755(18)	0.0205(7)	C21	0.6885(3)	0.63053(16)	0.22116(17)	0.0125(6)
C5	0.0141(3)	0.64233(17)	0.44498(17)	0.0143(6)	C22	0.6073(3)	0.63592(17)	0.14819(17)	0.0146(6)
C6	0.0822(3)	0.71558(17)	0.44204(18)	0.0143(6)	C23	0.5252(3)	0.57362(17)	0.12162(18)	0.0157(6)
C7	0.1618(3)	0.73342(16)	0.37548(18)	0.0140(6)	C24	0.7824(3)	0.69473(17)	0.25035(17)	0.0150(6)
C8	0.1750(3)	0.67962(16)	0.30897(17)	0.0123(6)	C25	0.8021(3)	0.75926(19)	0.1868(2)	0.0287(8)
C9	0.1080(3)	0.60597(16)	0.31378(17)	0.0128(6)	C26	0.7396(3)	0.7300(2)	0.33162(19)	0.0252(7)
C10	0.0262(3)	0.58815(17)	0.37964(17)	0.0133(6)	N1	0.3676(2)	0.53938(13)	0.39400(14)	0.0122(5)
C11	0.2597(3)	0.69536(18)	0.23669(17)	0.0175(6)	N2	0.4201(2)	0.65366(14)	0.44383(14)	0.0121(5)
C12	0.1755(3)	0.7222(2)	0.16183(19)	0.0307(8)	N3	0.8745(2)	0.58378(14)	0.07226(14)	0.0132(5)
C13	0.3666(3)	0.7552(2)	0.2560(2)	0.0272(8)	N4	0.9229(2)	0.49981(14)	0.16900(14)	0.0133(5)
C14	0.9660(3)	0.53753(16)	0.10458(17)	0.0138(6)	Cl1	0.24669(6)	0.56452(4)	0.56199(4)	0.01608(15)
C15	0.9880(3)	0.43209(17)	0.20627(18)	0.0167(6)	Cl2	0.73475(7)	0.42570(4)	0.03983(4)	0.01543(15)

Kristalldaten von [Co(dapa)₂] (30)**Kristalldaten**

$C_{14}H_{32}N_6Co$
 $a = 13.0839(5) \text{ \AA}$
 $a = 90^\circ$
 $V = 1819.08(13) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.254 \text{ Mg/m}^3$
 Habitus: violette Blöcke

$M = 343.38 \text{ g/mol}$
 $b = 12.0648(5) \text{ \AA}$
 $\beta = 107.4760(10)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 0.947 \text{ mm}^{-1}$
 $0.489 \cdot 0.400 \cdot 0.232 \text{ mm}^3$

monoklin, $P2_1/c$
 $c = 12.0814(5) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 740$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (BRUKER)
 $\theta = -20 \rightarrow 20$
 88736 gemessene Refl.
 $\theta = 2.348 \rightarrow 34.130^\circ$
 Absorptionskorrektur: Multiscan

$T = 100 \text{ K}$
 $k = -19 \rightarrow 19$
 7478 unabhängige Refl.
 $R_{\text{int}} = 0.0403$
 $Tr_{\text{min}} = 0.6640$

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $l = -17 \rightarrow 19$
 6447 Refl. mit $I > 2\sigma(I)$
 $C_{(25.00^\circ)} = 100\%$
 $Tr_{\text{max}} = 0.7467$

Lösung & Verfeinerung

7478 Reflexe
 Strukturlösung mit SHELXT
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0278$
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0621$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.313 \text{ e/\AA}^3$

0 Restraints
 Verfeinerung mit SHELXL 2014/7
 $R_1 (\text{all}) = 0.0374$
 $wR_2 (\text{all}) = 0.0651$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.464 \text{ e/\AA}^3$

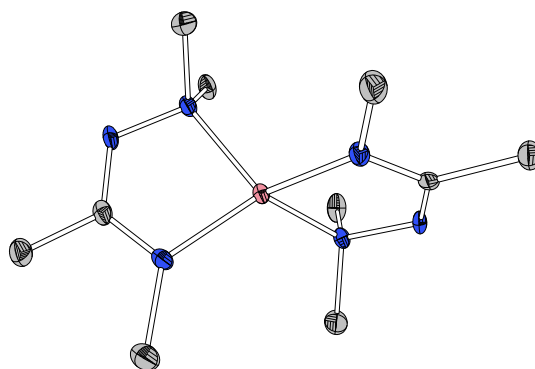
200 Parameter
 $GoodF (F^2) = 1.068$

Anmerkung

Die Kristalle wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von MARVIN SZABO^[347] durch langsames Einengen einer *n*-Hexan-Lösung des Komplexes im Feinvakuum erhalten.

Fractionelle Atomkoordinaten (x, y, z) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (U_{eq})

	$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$		$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
Co1	0.74820(2)	0.44544(2)	0.32912(2)	0.00947(3)	C11	0.76866(8)	0.21012(8)	0.40092(8)	0.01852(17)
C1	0.84630(7)	0.64784(7)	0.37917(8)	0.01203(14)	C12	0.50474(7)	0.43900(7)	0.19788(8)	0.01347(15)
C2	0.88920(8)	0.76153(8)	0.36614(9)	0.01829(17)	C13	0.51359(9)	0.55366(9)	0.25115(12)	0.0272(2)
C3	0.88953(8)	0.45308(8)	0.56848(9)	0.01964(18)	C14	0.42369(8)	0.37240(10)	0.23674(10)	0.0238(2)
C4	0.71920(9)	0.53077(9)	0.55768(9)	0.02047(19)	N1	0.83920(6)	0.62866(6)	0.48387(7)	0.01451(14)
C5	0.82760(7)	0.60761(8)	0.17787(8)	0.01456(16)	N2	0.79810(6)	0.51667(6)	0.49360(6)	0.01210(13)
C6	0.72006(9)	0.64669(10)	0.10039(10)	0.0251(2)	N3	0.82022(6)	0.57422(6)	0.29145(7)	0.01262(13)
C7	0.86626(10)	0.51059(10)	0.12232(9)	0.0246(2)	N4	0.72130(6)	0.24590(6)	0.19907(7)	0.01293(13)
C8	0.63110(7)	0.30307(7)	0.17034(7)	0.01165(14)	N5	0.79218(6)	0.28265(6)	0.31296(6)	0.01157(13)
C9	0.55324(8)	0.26910(9)	0.05589(8)	0.01774(17)	N6	0.61059(6)	0.38683(6)	0.23444(7)	0.01195(13)
C10	0.90274(7)	0.26184(9)	0.31162(9)	0.01843(18)					

Kristalldaten von [Co(dama)₂] (31)

Kristalldaten

C₁₀H₂₄N₆Co $a = 9.5374(4) \text{ \AA}$ $a = 90^\circ$ $V = 1444.48(10) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.321 \text{ Mg/m}^3$

Habitus: klare violette Blöcke

 $M = 287.28 \text{ g/mol}$ $b = 8.3224(3) \text{ \AA}$ $\beta = 92.3150(10)^\circ$ $Z = 4$ $\mu = 1.179 \text{ mm}^{-1}$ $0.237 \cdot 0.115 \cdot 0.084 \text{ mm}^3$ monoklin, $P2_1/c$ $c = 18.2133(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 612$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (BRUKER)

 $\theta = -12 \rightarrow 12$

36278 gemessene Refl.

 $\theta = 2.238 \rightarrow 28.528^\circ$

Absorptionskorrektur: Multiscan

 $T = 100 \text{ K}$ $\lambda = -11 \rightarrow 11$

3657 unabhängige Refl.

 $R_{\text{int}} = 0.0764$ $Tr_{\text{min}} = 0.7074$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -24 \rightarrow 24$ 2649 Refl. mit $I > 2\sigma(I)$ $C_{(25.00^\circ)} = 100\%$ $Tr_{\text{max}} = 0.7457$

Lösung & Verfeinerung

3657 Reflexe

Strukturlösung mit SHELXT

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0376$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0634$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.398 \text{ e/\AA}^3$

0 Restraints

Verfeinerung mit SHELXL 2014/7

 $R_1 (\text{all}) = 0.0705$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0702$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.394 \text{ e/\AA}^3$

162 Parameter

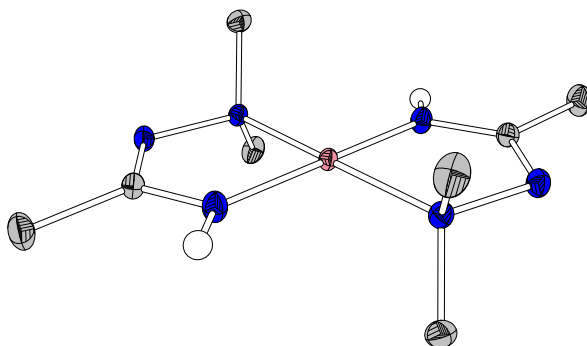
 $Goof (F^2) = 1.069$

Anmerkung

Die Kristalle wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von MARVIN SZABO^[347] durch langsames Einengen einer *n*-Hexan Lösung des Komplexes erhalten.

Fraktionelle Atomkoordinaten (x, y, z) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (U_{eq})

	$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$		$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
Co1	0.25776(3)	0.50276(4)	0.36385(2)	0.01052(7)	C9	0.2397(2)	0.1713(2)	0.41315(12)	0.0215(5)
C1	0.2600(2)	0.5264(2)	0.21396(10)	0.0129(4)	C10	0.1094(2)	0.7432(2)	0.46115(11)	0.0159(4)
C2	0.2255(2)	0.4978(3)	0.13346(10)	0.0184(4)	N1	0.36779(17)	0.6219(2)	0.22721(9)	0.0140(4)
C3	0.3676(2)	0.8128(2)	0.32445(12)	0.0186(5)	N2	0.39522(17)	0.6420(2)	0.30730(9)	0.0121(3)
C4	0.5455(2)	0.6091(3)	0.32183(11)	0.0180(5)	N3	0.18533(18)	0.4543(2)	0.26601(9)	0.0146(4)
C5	0.0661(2)	0.3535(3)	0.24295(12)	0.0250(5)	N4	0.27340(17)	0.3575(2)	0.50993(8)	0.0130(4)
C6	0.20816(18)	0.4966(3)	0.51111(9)	0.0111(4)	N5	0.31680(17)	0.31855(19)	0.43496(9)	0.0124(4)
C7	0.1595(2)	0.5443(2)	0.58589(11)	0.0147(4)	N6	0.18491(17)	0.59213(19)	0.45217(9)	0.0113(3)
C8	0.4684(2)	0.2820(3)	0.44133(12)	0.0211(5)					

Kristalldaten von [Co(Hmdma)₂] (33)

Kristalldaten
 $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_6\text{Co}$
 $a = 5.7999(3) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 611.02(6) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.409 \text{ Mg/m}^3$

Habitus: klare, grüne Blöcke

 $M = 259.23 \text{ g/mol}$
 $b = 10.8621(6) \text{ \AA}$
 $\beta = 96.228(2)^\circ$
 $Z = 2$
 $\mu = 1.385 \text{ mm}^{-1}$
 $0.802 \cdot 0.218 \cdot 0.170 \text{ mm}^3$

 monoklin, $P2_1/c$
 $c = 9.7565(5) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 274$
Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (BRUKER)

 $\theta = -9 \rightarrow 8$

13904 gemessene Refl.

 $\theta = 2.816 \rightarrow 34.322^\circ$

Absorptionskorrektur: Multiscan

 $T = 100 \text{ K}$
 $k = -17 \rightarrow 17$

2568 unabhängige Refl.

 $R_{\text{int}} = 0.0399$
 $T_{\text{min}} = 0.5932$
 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $l = -15 \rightarrow 15$

 2136 Refl. mit $I > 2\sigma(I)$
 $C_{(25.00^\circ)} = 100\%$
 $T_{\text{max}} = 0.7468$
Lösung & Verfeinerung

2568 Reflexe

Strukturlösung mit SHELXT

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0284$
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0658$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.959 \text{ e/\AA}^3$

0 Restraints

Verfeinerung mit SHELXL 2014/7

 $R_1 (\text{all}) = 0.0396$
 $wR_2 (\text{all}) = 0.0701$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.461 \text{ e/\AA}^3$

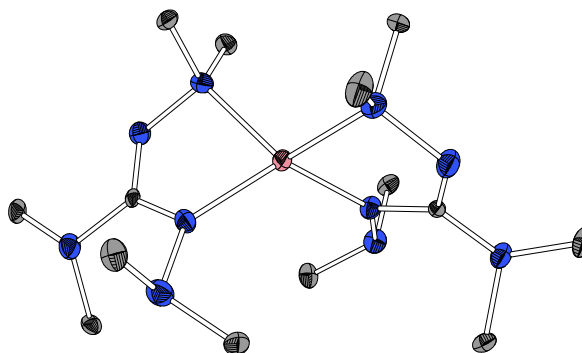
77 Parameter

 $GooF (F^2) = 1.043$
Anmerkung

Die Kristalle wurden durch Lagerung einer gesättigten THF-Lösung des Komplexes bei -24°C erhalten. In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein halbes Komplexmolekül, welches am zentralen Cobaltatom invertiert wird. Das Proton der NH-Funktion wurde in der Differenzfourierkarte gefunden und isotrop verfeinert.

Fractionelle Atomkoordinaten (x, y, z) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (U_{eq})

	$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$		$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
Co1	0.5000	0.5000	0.5000	0.00943(6)	C4	0.6885(2)	0.54918(10)	0.24621(13)	0.0178(2)
C1	0.77543(18)	0.30873(9)	0.44916(12)	0.01299(18)	N1	0.73098(16)	0.34324(8)	0.32120(10)	0.01359(17)
C2	0.9465(2)	0.20561(11)	0.47797(13)	0.0194(2)	N2	0.57096(16)	0.45010(8)	0.31639(9)	0.01107(16)
C3	0.35954(19)	0.41178(10)	0.22807(12)	0.0165(2)	N3	0.68139(17)	0.36380(9)	0.55378(10)	0.01398(17)

Kristalldaten von [Co(bdmg)₂] (34)

Kristalldaten

C₁₄H₁₆N₁₀Co $a = 8.3109(4) \text{ \AA}$ $a = 90.646(2)^\circ$ $V = 1096.71(9) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.222 \text{ Mg/m}^3$

Habitus: rot-violette Blöcke

 $M = 403.46 \text{ g/mol}$ $b = 8.3833(4) \text{ \AA}$ $\beta = 101.7290(10)^\circ$ $Z = 2$ $\mu = 0.888 \text{ mm}^{-1}$ $0.238 \cdot 0.216 \cdot 0.130 \text{ mm}^3$ triklin, $P\bar{1}$ $c = 17.4240(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 112.0300(10)^\circ$ $F(000) = 434$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (BRUKER)

 $\theta = -10 \rightarrow 10$

4788 gemessene Refl.

 $\theta = 2.399 \rightarrow 27.269^\circ$

Absorptionskorrektur: Multiscan

 $T = 100 \text{ K}$ $\lambda = -10 \rightarrow 10$

4788 unabhängige Refl.

 $R_{\text{int}} = 0.015$ $Tr_{\text{min}} = 0.6637$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = 0 \rightarrow 22$ 4142 Refl. mit $I > 2\sigma(I)$ $C_{(25.00^\circ)} = 99.5\%$ $Tr_{\text{max}} = 0.7555$

Lösung & Verfeinerung

4788 Reflexe

Lösung mit SHELXT

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0413$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0738$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.433 \text{ e/\AA}^3$

0 Restraints

Verfeinerung mit SHELXL 2014/7

 $R_1 (\text{all}) = 0.0537$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0782$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.347 \text{ e/\AA}^3$

239 Parameter

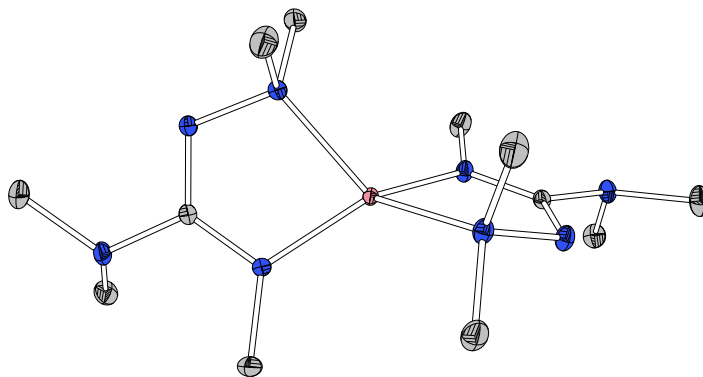
 $Goof (F^2) = 1.029$

Anmerkung

Die Kristalle wurden durch Sublimation erhalten. Es handelt sich um einen Zweikomponenten Zwillings mit nahezu gleich großen Domänen. Die Kristalldaten wurden als nicht-meroedrischer Zwillings integriert und verfeinert.

Fraktionelle Atomkoordinaten (x, y, z) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (U_{eq})

	$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$		$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
Co1	0.50240(5)	0.39162(4)	0.25156(2)	0.01278(8)	C13	0.7998(3)	0.3729(3)	0.43947(15)	0.0260(6)
C1	0.6323(3)	0.3578(3)	0.12381(13)	0.0151(5)	C14	0.7295(3)	0.1697(4)	0.32790(15)	0.0260(6)
C2	0.8169(3)	0.3755(4)	0.03015(15)	0.0253(6)	N1	0.6676(3)	0.2724(3)	0.06348(11)	0.0181(4)
C3	0.6739(3)	0.1033(3)	0.08097(15)	0.0219(6)	N2	0.7513(3)	0.5124(3)	0.15243(11)	0.0174(4)
C4	0.2297(3)	0.1991(4)	0.04615(15)	0.0276(6)	N3	0.6833(3)	0.5939(3)	0.20723(11)	0.0168(4)
C5	0.2435(3)	0.0194(3)	0.15160(15)	0.0276(6)	N4	0.4808(2)	0.2814(2)	0.15024(11)	0.0152(4)
C6	0.5933(4)	0.6946(3)	0.15961(16)	0.0261(6)	N5	0.3434(3)	0.1346(3)	0.10099(12)	0.0192(4)
C7	0.8424(3)	0.7142(3)	0.26352(16)	0.0269(6)	N6	0.3515(3)	0.1456(3)	0.44096(11)	0.0167(4)
C8	0.3797(3)	0.2538(3)	0.38017(13)	0.0138(5)	N7	0.2612(3)	0.3224(3)	0.35674(11)	0.0182(4)
C9	0.3321(3)	-0.0321(3)	0.41966(15)	0.0224(6)	N8	0.3199(3)	0.4489(3)	0.29963(11)	0.0179(4)
C10	0.2112(3)	0.1459(4)	0.47939(15)	0.0282(6)	N9	0.5240(2)	0.2856(2)	0.34850(11)	0.0144(4)
C11	0.4065(4)	0.6199(3)	0.34577(17)	0.0321(7)	N10	0.6596(3)	0.2282(3)	0.38807(11)	0.0172(4)
C12	0.1553(4)	0.4403(4)	0.24506(16)	0.0315(7)					

Kristalldaten von [Co(datg)₂] (35)**Kristalldaten**

$C_{12}H_{30}N_8Co$	$M = 345.37 \text{ g/mol}$	monoklin, $C2/c$
$a = 13.5261(6) \text{ \AA}$	$b = 15.8906(7) \text{ \AA}$	$c = 8.1182(4) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 95.7730(10)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 1736.06(14) \text{ \AA}^3$	$Z = 4$	
$D_{\text{calc}} = 1.321 \text{ Mg/m}^3$	$\mu = 0.996 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 860$
Habitus: rot-violette Blöcke	$0.423 \cdot 0.362 \cdot 0.256 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (BRUKER)	$T = 100 \text{ K}$	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$\theta = -23 \rightarrow 23$	$2\theta = -27 \rightarrow 27$	$l = -13 \rightarrow 14$
40757 gemessene Refl.	4674 unabhängige Refl.	4284 Refl. mit $I > 2\sigma(I)$
$\theta = 2.563 \rightarrow 38.306^\circ$	$R_{\text{int}} = 0.0261$	$C_{(25.00^\circ)} = 99.9\%$
Absorptionskorrektur: Multiscan	$Tr_{\text{min}} = 0.6633$	$Tr_{\text{max}} = 0.7475$

Lösung & Verfeinerung

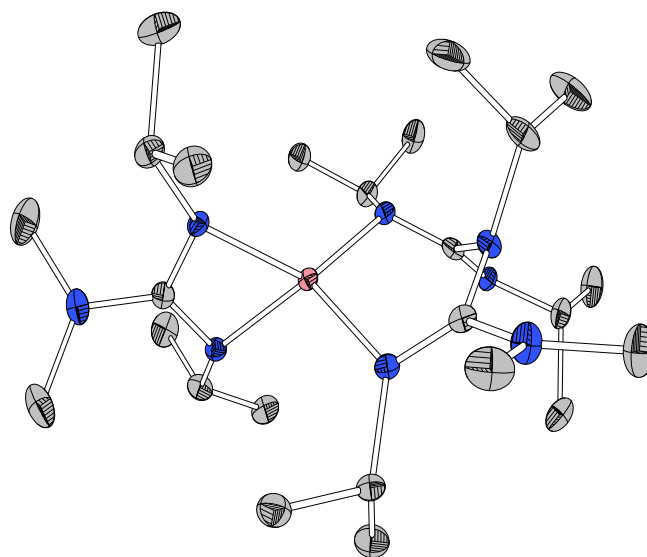
4674 Reflexe	0 Restraints	101 Parameter
Strukturlösung mit SHELXT	Verfeinerung mit SHELXL 2014/7	
$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0229$	$R_1 (\text{all}) = 0.0278$	$Goof (I^2) = 1.094$
$wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0555$	$wR_2 (\text{all}) = 0.0571$	
$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.548 \text{ e/\AA}^3$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.445 \text{ e/\AA}^3$	

Anmerkung

Die Kristalle wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von MATTHIAS SCHMITT^[348] mittels Sublimation erhalten.

Fractionelle Atomkoordinaten (x, y, z) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (U_{eq})

	$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$		$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
Co1	0.5000	0.36279(2)	0.2500	0.00728(3)	C6	0.61902(5)	0.43662(5)	0.55755(8)	0.01538(11)
C1	0.70060(4)	0.38168(4)	0.32719(7)	0.00871(8)	N1	0.79250(4)	0.40928(3)	0.40662(7)	0.01120(8)
C2	0.87962(5)	0.36519(5)	0.35824(9)	0.01705(11)	N2	0.70625(4)	0.33537(3)	0.19374(6)	0.01028(8)
C3	0.80817(5)	0.50040(4)	0.40664(9)	0.01527(10)	N3	0.60965(4)	0.29766(3)	0.13768(6)	0.00969(8)
C4	0.61889(5)	0.20770(4)	0.18331(10)	0.01652(11)	N4	0.61503(4)	0.40161(3)	0.39090(6)	0.01021(8)
C5	0.59932(5)	0.30402(5)	-0.04448(8)	0.01565(11)					

Kristalldaten des Nebenprodukts 38 aus der Synthese von [Co(bidmg)₂] (37)

Kristalldaten
 $\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{N}_8\text{Co}$
 $a = 20.1081(9) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 3037.7(2) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.149 \text{ Mg/m}^3$

Habitus: klare, blau-violette Blöcke

 $M = 525.69 \text{ g/mol}$
 $b = 9.4150(4) \text{ \AA}$
 $\beta = 100.9780(10)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 0.591 \text{ mm}^{-1}$
 $0.273 \cdot 0.192 \cdot 0.070 \text{ mm}^3$

 monoklin, $P2_1/c$
 $c = 16.3448(8) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 1148$
Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (BRUKER)

 $\theta = -26 \rightarrow 26$

83781 gemessene Refl.

 $\theta = 2.397 \rightarrow 27.979^\circ$

Absorptionskorrektur: Multiscan

 $T = 100 \text{ K}$
 $\lambda = -9 \rightarrow 12$

7303 unabhängige Refl.

 $R_{\text{int}} = 0.1432$
 $Tr_{\text{min}} = 0.7024$
 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $l = -21 \rightarrow 21$

 5297 Refl. mit $I > 2\sigma(I)$
 $C_{(25.00^\circ)} = 99.9\%$
 $Tr_{\text{max}} = 0.7456$
Lösung & Verfeinerung

7303 Reflexe

Strukturlösung mit SHELXT

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0453$
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0791$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.328 \text{ e/\AA}^3$

0 Restraints

Verfeinerung mit SHELXL 2014/7

 $R_1 (\text{all}) = 0.0793$
 $wR_2 (\text{all}) = 0.0881$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.358 \text{ e/\AA}^3$

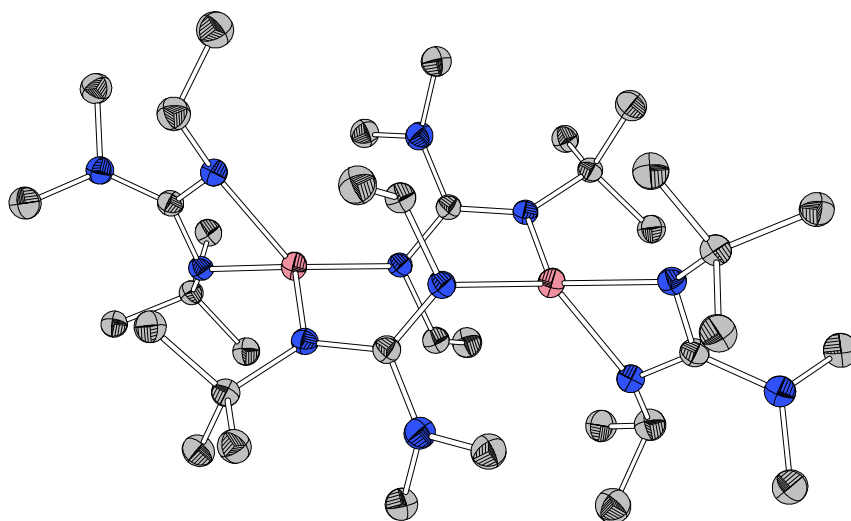
323 Parameter

 $Goof (F^2) = 1.032$
Anmerkung

Die Kristalle wurden als Nebenprodukt in der Synthese von [Co(bidmg)₂] (37) erhalten. Der erhöhte R_{int} ist auf einen fehlerhaften dritten Messdurchgang zurückzuführen, welcher folglich nicht sinnvoll integriert werden konnte. Diesen Durchgang außen vor zu lassen führte zu anderen Fehlermeldungen bezüglich nicht vollständiger Reflexe.

Fraktionelle Atomkoordinaten (x, y, z) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (U_{eq})

	$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
Co1	0.72131(2)	0.53128(3)	0.69786(2)	0.01050(7)	C17	0.78567(11)	0.8804(2)	0.52944(12)	0.0197(5)
C1	0.61148(10)	0.4195(2)	0.64360(12)	0.0129(4)	C18	0.88320(11)	0.9517(2)	0.63675(14)	0.0248(5)
C2	0.66510(10)	0.3703(2)	0.52232(12)	0.0153(4)	C19	0.84587(9)	0.6096(2)	0.78770(12)	0.0118(4)
C3	0.70937(12)	0.2403(2)	0.51987(13)	0.0248(5)	C20	0.91080(10)	0.7856(2)	0.87405(12)	0.0169(4)
C4	0.69036(10)	0.4930(2)	0.47556(12)	0.0187(5)	C21	0.86541(13)	0.9102(3)	0.88438(18)	0.0374(6)
C5	0.58443(10)	0.4745(2)	0.78161(12)	0.0184(4)	C22	0.96603(11)	0.7645(3)	0.95076(13)	0.0279(5)
C6	0.57150(12)	0.3191(2)	0.80083(14)	0.0275(5)	C23	0.81243(10)	0.3834(2)	0.83725(12)	0.0152(4)
C7	0.62376(11)	0.5466(2)	0.85957(13)	0.0238(5)	C24	0.76996(10)	0.2556(2)	0.80195(14)	0.0203(5)
C8	0.48681(11)	0.4366(3)	0.61228(15)	0.0293(6)	C25	0.88456(11)	0.3347(2)	0.87270(15)	0.0259(5)
C9	0.54261(12)	0.2184(3)	0.57684(15)	0.0303(6)	N1	0.62326(8)	0.49422(17)	0.71462(10)	0.0133(4)
C10	0.80581(9)	0.7619(2)	0.66652(11)	0.0117(4)	N2	0.66627(8)	0.40894(18)	0.60946(10)	0.0124(3)
C11	0.69249(10)	0.8524(2)	0.65729(12)	0.0144(4)	N3	0.54914(8)	0.36377(19)	0.60689(11)	0.0191(4)
C12	0.67098(11)	0.8894(3)	0.73913(13)	0.0247(5)	N4	0.85784(8)	0.68515(17)	0.71299(9)	0.0121(3)
C13	0.63093(10)	0.8109(2)	0.59251(13)	0.0211(5)	N5	0.80935(8)	0.48838(17)	0.76938(9)	0.0118(3)
C14	0.90987(10)	0.6222(2)	0.66939(13)	0.0196(5)	N6	0.87053(8)	0.65557(17)	0.86101(10)	0.0132(3)
C15	0.88337(12)	0.4940(3)	0.61738(16)	0.0401(7)	N7	0.74309(8)	0.73606(17)	0.67309(10)	0.0117(3)
C16	0.97445(11)	0.5862(3)	0.72974(15)	0.0351(6)	N8	0.82432(8)	0.86122(18)	0.61380(10)	0.0160(4)

Kristalldaten von $[\text{Co}_2(\text{tedmg})_4]$ (39)**Kristalldaten** $\text{C}_{36}\text{H}_{78}\text{N}_{12}\text{Co}_2$ $a = 9.336(5) \text{ \AA}$ $a = 79.58(4)^\circ$ $V = 1121.7(11) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.180 \text{ Mg/m}^3$

Habitus: blaue Nadeln

 $M = 796.96 \text{ g/mol}$ $b = 11.104(6) \text{ \AA}$ $\beta = 73.53(4)^\circ$ $Z = 1$ $\mu = 6.077 \text{ mm}^{-1}$ $0.120 \cdot 0.082 \cdot 0.037 \text{ mm}^3$ triklin, $P\bar{1}$ $c = 11.890(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 72.60(4)^\circ$ $F(000) = 432$ **Datensammlung**

Diffraktometer: StadiVari (STOE)

 $h = -9 \rightarrow 9$

21065 gemessene Refl.

 $\theta = 3.898 \rightarrow 75.775^\circ$

Absorptionskorrektur: Multiscan

 $T = 100 \text{ K}$ $k = -13 \rightarrow 13$

4576 unabhängige Refl.

 $R_{\text{int}} = 0.1653$ $T_{\text{min}} = 0.8691$ $\lambda = 1.54186 \text{ \AA}$ $l = -10 \rightarrow 14$ 2284 Refl. mit $I > 2\sigma(I)$ $C_{(75.00^\circ)} = 98.7\%$ $T_{\text{max}} = 0.9680$ **Lösung & Verfeinerung**

4576 Reflexe

Strukturlösung mit SHELXT

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0979$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.2324$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -1.074 \text{ e/\AA}^3$

692 Restraints

Verfeinerung mit SHELXL 2014/7

 $R_1 (\text{all}) = 0.1429$ $wR_2 (\text{all}) = 0.2517$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.122 \text{ e/\AA}^3$

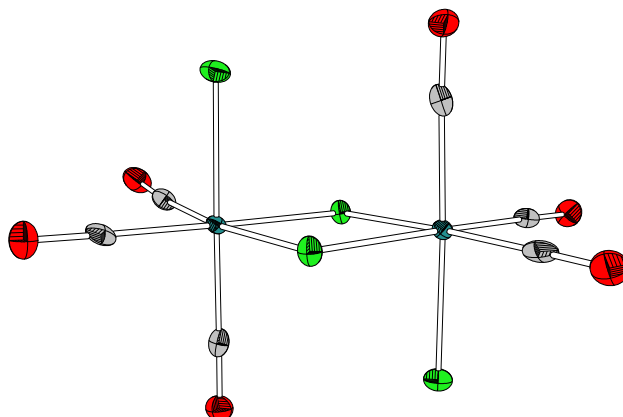
470 Parameter

 $GooF (F^2) = 0.857$ **Anmerkung**

Die Kristalle wurden durch Einengen einer *n*-Hexan Lösung im Feinvakuum erhalten. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Komplex-Molekül, in welchem jede Position fehlgeordnet ist. Die fehlgeordneten Positionen wurden alle mit den Befehlen SADI, ISOR und RIGU, sowie für das Atom Co1 und Co1A mit einem EADP-Befehl, angepasst.

Fraktionelle Atomkoordinaten (x, y, z) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (U_{eq})

	$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
Co1	0.6399(15)	0.8913(12)	0.3521(7)	0.0323(7)	C13A	0.218(2)	0.7496(12)	0.7765(14)	0.038(3)
Co1A	0.631(2)	0.8908(18)	0.3467(10)	0.0323(7)	C14	0.2907(16)	0.9222(13)	0.8887(10)	0.041(3)
C1	0.7011(14)	0.7497(16)	0.1954(14)	0.034(3)	C14A	0.265(2)	0.9015(19)	0.8789(15)	0.046(4)
C1A	0.721(2)	0.745(3)	0.193(2)	0.043(4)	C15	0.6747(13)	0.8970(11)	0.5906(9)	0.037(2)
C2	0.9327(13)	0.6409(10)	0.2742(10)	0.033(3)	C15A	0.6493(18)	0.8555(15)	0.5907(12)	0.037(3)
C2A	0.9508(18)	0.6516(16)	0.2813(15)	0.044(4)	C16	0.7219(14)	0.7973(11)	0.6881(10)	0.050(3)
C3	0.8765(16)	0.5196(11)	0.3206(12)	0.043(3)	C16A	0.686(2)	0.7324(14)	0.6709(14)	0.044(4)
C3A	0.924(2)	0.5194(16)	0.2904(17)	0.048(4)	C17	0.4779(14)	0.6535(10)	0.5089(11)	0.046(3)
C4	0.9890(17)	0.6748(14)	0.3684(11)	0.044(3)	C17A	0.387(2)	0.6968(13)	0.4707(15)	0.046(4)
C4A	0.968(3)	0.669(2)	0.3982(16)	0.051(5)	C18	0.2199(13)	0.8042(11)	0.5439(11)	0.045(3)
C5	1.0662(13)	0.6219(11)	0.1629(9)	0.041(3)	C18A	0.1607(16)	0.8806(16)	0.5146(14)	0.043(3)
C5A	1.1014(19)	0.6585(19)	0.1878(15)	0.059(4)	N1	0.8007(13)	0.7521(13)	0.2544(11)	0.031(3)
C6	0.4639(17)	0.8809(18)	0.1513(16)	0.048(4)	N1A	0.8108(19)	0.753(2)	0.2600(18)	0.043(4)
C6A	0.464(2)	0.864(3)	0.149(2)	0.049(5)	N2	0.5664(14)	0.8292(15)	0.2322(12)	0.035(3)
C7	0.3171(15)	0.8410(12)	0.2020(11)	0.059(3)	N2A	0.578(2)	0.820(2)	0.2210(19)	0.048(4)
C7A	0.3503(19)	0.9957(14)	0.1619(15)	0.052(4)	N3	0.7368(13)	0.6764(11)	0.1008(9)	0.038(3)
C8	0.6281(18)	0.6086(16)	0.0938(16)	0.050(4)	N3A	0.7729(19)	0.6658(16)	0.1023(13)	0.040(4)
C8A	0.668(2)	0.599(2)	0.087(2)	0.044(5)	N4	0.3547(11)	0.9282(9)	0.6751(8)	0.030(2)
C9	0.8185(16)	0.7245(12)	-0.0104(10)	0.049(3)	N4A	0.3226(16)	0.9369(13)	0.6671(11)	0.031(3)
C9A	0.890(2)	0.6858(17)	0.0023(14)	0.047(4)	N5	0.5846(11)	0.8565(9)	0.5263(7)	0.031(2)
C10	0.4424(12)	0.8549(10)	0.5864(9)	0.032(2)	N5A	0.5451(14)	0.8565(13)	0.5175(10)	0.028(3)
C10A	0.3987(16)	0.8675(14)	0.5737(12)	0.033(3)	N6	0.3779(12)	0.7753(9)	0.5510(8)	0.041(2)
C11	0.2522(13)	0.8828(9)	0.7866(9)	0.031(3)	N6A	0.3170(15)	0.8182(12)	0.5218(11)	0.035(3)
C11A	0.2129(18)	0.8906(13)	0.7723(12)	0.033(3)	C12A	0.0466(19)	0.9724(19)	0.7864(19)	0.045(4)
C12	0.0818(14)	0.9466(13)	0.7932(14)	0.044(3)	C13	0.2814(14)	0.7384(9)	0.8082(10)	0.040(3)

Kristalldaten von $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ (42)

Kristalldaten

 $\text{C}_6\text{O}_6\text{Cl}_4\text{Ru}_2$ $a = 12.1778(8) \text{ \AA}$ $a = 90^\circ$ $V = 1308.58(15) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 2.599 \text{ Mg/m}^3$

Habitus: klare gelbe Nadeln

 $M = 512.00 \text{ g/mol}$ $b = 6.2746(4) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $Z = 4$ $\mu = 3.135 \text{ mm}^{-1}$ $0.479 \cdot 0.130 \cdot 0.068 \text{ mm}^3$ orthorhombisch, $Pna2_1$ $c = 17.1256(12) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 960$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (BRUKER)

 $h = -16 \rightarrow 16$

4651 gemessene Refl.

 $\theta = 2.379 \rightarrow 29.690^\circ$

Absorptionskorrektur: Multiscan

 $T = 100 \text{ K}$ $k = -8 \rightarrow 8$

2669 unabhängige Refl.

 $R_{\text{int}} = 0.0265$ $T_{\text{min}} = 0.5649$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -20 \rightarrow 23$ 2447 Refl. mit $I > 2\sigma(I)$ $C_{(25.00^\circ)} = 97.8\%$ $T_{\text{max}} = 0.7459$

Lösung & Verfeinerung

2669 Reflexe

Strukturlösung mit SHELXT

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0321$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0718$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -1.066 \text{ e/\AA}^3$

1 Restrain

Verfeinerung mit SHELXL 2014/7

 $R_1 (\text{all}) = 0.0377$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0738$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.577 \text{ e/\AA}^3$

164 Parameter

 $\text{Goof} (F^2) = 1.034$ $s = 0.45(8)$

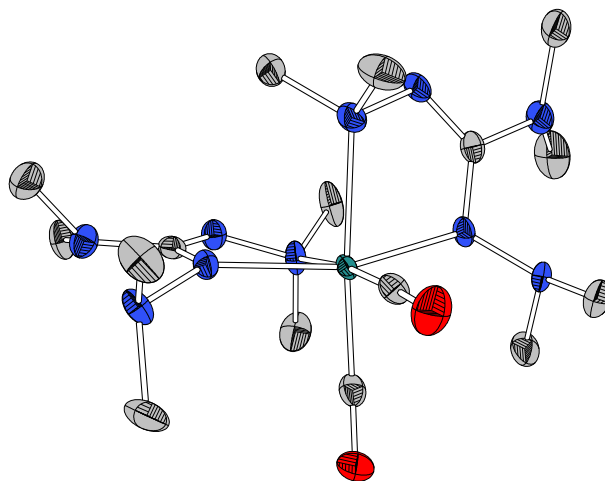
Anmerkung

Die Kristalle wurden durch Eindiffundieren von n Hexan in eine DCM-Lösung des Komplexes erhalten. Die absolute Konfiguration konnte wegen der geringen Übereinstimmung der Friedelpaare nicht einwandfrei bestimmt werden.

Fraktionelle Atomkoordinaten (x, y, z) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (U_{eq})

	$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$		$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
Ru1	0.32933(4)	0.34212(9)	0.40367(3)	0.01005(13)	O2	0.1329(5)	0.5373(11)	0.3222(4)	0.0223(13)
Ru2	0.42883(4)	0.34904(9)	0.60153(3)	0.00936(12)	O3	0.6246(4)	0.1729(9)	0.6874(4)	0.0199(13)
C1	0.3875(6)	0.2544(14)	0.3061(5)	0.0167(17)	O4	0.3408(4)	0.5309(10)	0.7511(4)	0.0204(13)
C2	0.2041(6)	0.4654(13)	0.3523(5)	0.0139(15)	O5	0.5568(5)	0.7561(10)	0.5642(4)	0.0203(13)
C3	0.5541(6)	0.2385(12)	0.6562(5)	0.0124(15)	O6	0.2026(5)	-0.0686(10)	0.4362(4)	0.0194(13)
C4	0.3735(6)	0.4654(13)	0.6967(5)	0.0155(16)	Cl1	0.42864(15)	0.6635(3)	0.38001(13)	0.0183(4)
C5	0.5073(6)	0.6106(13)	0.5767(5)	0.0135(16)	Cl2	0.48706(14)	0.2035(3)	0.47590(12)	0.0131(3)
C6	0.2501(6)	0.0789(13)	0.4243(4)	0.0134(15)	Cl3	0.27005(14)	0.4768(3)	0.52983(11)	0.0132(3)
O1	0.4252(5)	0.2224(11)	0.2479(4)	0.0258(14)	Cl4	0.33157(14)	0.0238(3)	0.62637(12)	0.0166(4)

Kristalldaten von [Ru(bdmg)₂(CO)₂] (44)



Kristalldaten

C₁₆H₃₆N₁₀O₂Ru

$a = 9.0046(6) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$V = 2317.9(3) \text{ \AA}^3$

$D_{\text{calc}} = 1.437 \text{ Mg/m}^3$

Habitus: klare gelbe Blöcke

$M = 501.62 \text{ g/mol}$

$b = 17.6819(12) \text{ \AA}$

$\beta = 100.771(2)^\circ$

$Z = 4$

$\mu = 0.709 \text{ mm}^{-1}$

$0.572 \cdot 0.308 \cdot 0.140 \text{ mm}^3$

monoklin, $P2_1/c$

$c = 14.8191(10) \text{ \AA}$

$\gamma = 90^\circ$

$F(000) = 1048$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (BRUKER)

$\theta = -13 \rightarrow 12$

6743 gemessene Refl.

$\theta = 2.302 \rightarrow 31.317^\circ$

Absorptionskorrektur: Multiscan

$T = 100 \text{ K}$

$k = 0 \rightarrow 25$

6743 unabhängige Refl.

$R_{\text{int}} = 0.0475$

$Tr_{\text{min}} = 0.4870$

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

$l = 0 \rightarrow 21$

5799 Refl. mit $I > 2\sigma(I)$

$C_{(25.00^\circ)} = 99.9\%$

$Tr_{\text{max}} = 0.7462$

Lösung & Verfeinerung

6743 Reflexe

Strukturlösung mit SHELXT

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0712$

$wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1700$

$\Delta\rho_{\text{min}} = -1.575 \text{ e/\AA}^3$

0 Restraints

Verfeinerung mit SHELXL 2014/7

$R_1 (\text{all}) = 0.0871$

$wR_2 (\text{all}) = 0.1790$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 3.235 \text{ e/\AA}^3$

275 Parameter

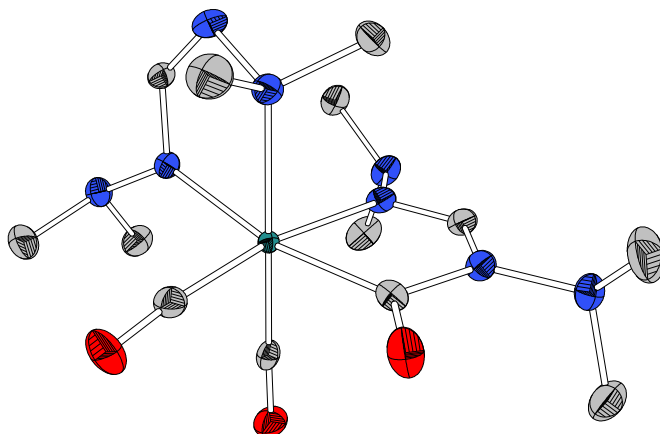
$Goof (F^2) = 1.033$

Anmerkung

Die Kristalle wurden durch Lagerung einer *n*-Hexan-Lösung des Komplexes bei -24°C erhalten. Der vermessene Kristall liegt als nicht-meroedrischer Zwilling vor und wurde entsprechend integriert und verfeinert. Die dabei nicht zugeordnete Elektronendichte liegt in der Nähe des Rutheniumatoms

Fraktionelle Atomkoordinaten (x, y, z) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (U_{eq})

	$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
Ru1	0.26798(5)	0.52210(2)	0.27946(2)	0.01432(12)	C15	0.2069(6)	0.5711(3)	0.3770(4)	0.0185(10)
C1	0.1256(6)	0.3888(3)	0.1845(4)	0.0185(10)	C16	0.4046(6)	0.4710(3)	0.3685(4)	0.0215(11)
C2	-0.1341(8)	0.3421(4)	0.1468(5)	0.0336(14)	N1	0.0264(6)	0.3283(3)	0.1597(3)	0.0240(10)
C3	0.0629(8)	0.2753(3)	0.0909(5)	0.0310(14)	N2	0.2230(6)	0.3993(3)	0.1301(3)	0.0223(9)
C4	0.4727(7)	0.4016(4)	0.2072(6)	0.0366(16)	N3	0.3420(6)	0.4521(3)	0.1709(3)	0.0236(10)
C5	0.3814(9)	0.4926(4)	0.0905(5)	0.0367(17)	N4	0.1104(6)	0.4326(3)	0.2580(3)	0.0182(8)
C6	0.1214(8)	0.3670(4)	0.3997(4)	0.0316(14)	N5	0.0256(6)	0.3991(3)	0.3199(3)	0.0201(9)
C7	-0.0811(8)	0.4522(3)	0.3462(4)	0.0281(13)	N6	0.4057(7)	0.7174(3)	0.1487(4)	0.0289(12)
C8	0.3321(6)	0.6552(3)	0.1782(4)	0.0194(11)	N7	0.1955(6)	0.6438(3)	0.1308(3)	0.0230(10)
C9	0.3145(10)	0.7716(4)	0.0886(5)	0.044(2)	N8	0.1108(6)	0.5926(3)	0.1804(3)	0.0215(10)
C10	0.5539(10)	0.7056(5)	0.1264(6)	0.048(2)	N9	0.4046(6)	0.6112(2)	0.2481(3)	0.0185(9)
C11	0.0158(7)	0.6442(4)	0.2256(5)	0.0311(13)	N10	0.5311(5)	0.6474(3)	0.3033(3)	0.0178(9)
C12	0.0047(8)	0.5520(4)	0.1072(5)	0.0328(15)	O1	0.1737(5)	0.6003(3)	0.4404(3)	0.0293(9)
C13	0.4913(7)	0.6849(3)	0.3833(4)	0.0243(12)	O2	0.4832(5)	0.4403(2)	0.4260(3)	0.0328(10)
C14	0.6547(7)	0.5950(4)	0.3296(5)	0.0325(14)					

Kristalldaten von [Ru(bdmf)(bdmf-CO)(CO)₂] (45)

Kristalldaten
 $C_{13}H_{26}N_8O_3Ru$
 $a = 9.246(2) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 1963.1(7) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.501 \text{ Mg/m}^3$

Habitus: klare, gelbe Nadeln

 $M = 443.49 \text{ g/mol}$
 $b = 14.763(3) \text{ \AA}$
 $\beta = 100.99(3)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 0.827 \text{ mm}^{-1}$
 $0.280 \cdot 0.165 \cdot 0.106 \text{ mm}^3$

 monoklin, $P2_1/n$
 $c = 14.652(3) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 912$
Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (BRUKER)

 $\theta = -11 \rightarrow 11$

50183 gemessene Refl.

 $\theta = 2.414 \rightarrow 27.110^\circ$

Absorptionskorrektur: Multiscan

 $T = 100 \text{ K}$
 $\lambda = -18 \rightarrow 18$

4328 unabhängige Refl.

 $R_{\text{int}} = 0.0306$
 $T_{\text{min}} = 0.7046$
 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $l = -18 \rightarrow 18$

 3946 Refl. mit $I > 2\sigma(I)$
 $C_{(25.00^\circ)} = 100\%$
 $T_{\text{max}} = 0.7455$
Lösung & Verfeinerung

4328 Reflexe

Strukturlösung mit SIR2011

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0214$
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0456$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.377 \text{ e/\AA}^3$

0 Restraints

Verfeinerung mit SHELXL 2014/7

 $R_1 (\text{all}) = 0.0256$
 $wR_2 (\text{all}) = 0.0471$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.623 \text{ e/\AA}^3$

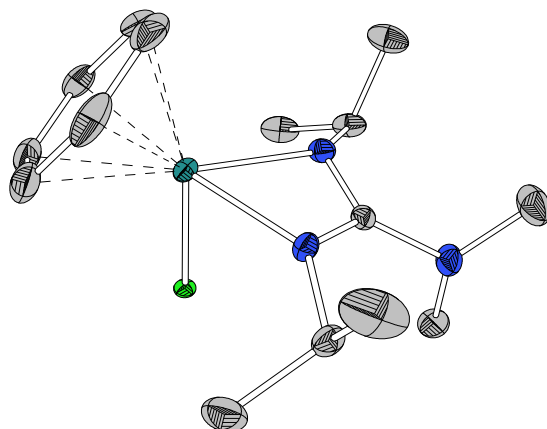
238 Parameter

 $GooF (F^2) = 1.072$
Anmerkung

Die Kristalle wurden durch Eindampfen einer n-Hexan-Lösung des Komplexes im Feinvakuum erhalten.

Fractionelle Atomkoordinaten (x, y, z) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (U_{eq})

	x / Å	y / Å	z / Å	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$		x / Å	y / Å	z / Å	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
Ru1A	0.48384(2)	0.72172(2)	0.39814(5)	0.00993(9)	C12	0.66868(19)	0.77425(12)	0.44346(12)	0.0179(3)
Ru1B	0.4884(4)	0.7338(4)	0.4288(7)	0.00993(9)	C13	0.52975(19)	0.63680(11)	0.49479(12)	0.0162(3)
C1	0.30435(19)	0.88591(11)	0.39179(12)	0.0174(4)	N1	0.31861(18)	0.88889(10)	0.30421(11)	0.0230(3)
C2	0.4961(2)	0.88111(14)	0.59661(14)	0.0272(4)	N2	0.42812(16)	0.82198(10)	0.28489(10)	0.0176(3)
C3	0.2996(2)	0.77522(13)	0.59662(13)	0.0256(4)	N3	0.35998(16)	0.82379(10)	0.45441(10)	0.0172(3)
C4	0.3649(2)	0.78504(13)	0.19152(12)	0.0244(4)	N4	0.35152(17)	0.85053(10)	0.54730(10)	0.0207(3)
C5	0.5579(2)	0.87764(14)	0.27294(15)	0.0270(4)	N5	0.47184(16)	0.57610(10)	0.26472(10)	0.0165(3)
C6	0.33187(19)	0.57921(11)	0.28064(13)	0.0173(3)	N6	0.49994(17)	0.50671(10)	0.20248(11)	0.0190(3)
C7	0.5833(2)	0.43297(14)	0.25233(15)	0.0296(5)	N7	0.29583(15)	0.63991(10)	0.33545(11)	0.0162(3)
C8	0.5674(3)	0.54113(15)	0.12664(14)	0.0349(5)	N8	0.14495(16)	0.62586(10)	0.34707(12)	0.0215(3)
C9	0.1442(2)	0.57860(14)	0.43410(15)	0.0301(5)	O1	0.70658(14)	0.62875(10)	0.30580(9)	0.0247(3)
C10	0.06516(19)	0.71183(12)	0.34295(14)	0.0224(4)	O2	0.56541(16)	0.58306(9)	0.55123(9)	0.0259(3)
C11	0.58005(18)	0.63569(12)	0.31715(12)	0.0155(3)	O3	0.78619(14)	0.80017(10)	0.47018(10)	0.0279(3)

Kristalldaten von [RuCl(benzol)(bidmg)] · Benzol (51)

Kristalldaten
 $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{N}_3\text{ClRu}$
 $a = 8.0456(3) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 2144.65(14) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.434 \text{ Mg/m}^3$

Habitus: braune Blöcke

 $M = 463.01 \text{ g/mol}$
 $b = 16.0707(6) \text{ \AA}$
 $\beta = 93.0510(10)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 0.865 \text{ mm}^{-1}$
 $0.429 \cdot 0.392 \cdot 0.164 \text{ mm}^3$

 monoklin, $P2_1/c$
 $c = 16.6104(6) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 960$
Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (BRUKER)

 $h = -11 \rightarrow 11$

80294 gemessene Refl.

 $\theta = 2.456 \rightarrow 30.174^\circ$

Absorptionskorrektur: Multiscan

 $T = 100 \text{ K}$
 $k = -22 \rightarrow 22$

6346 unabhängige Refl.

 $R_{\text{int}} = 0.0399$
 $T_{\text{min}} = 0.6891$
 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $l = -23 \rightarrow 23$

 5723 Refl. mit $I > 2\sigma(I)$
 $C_{(25.00^\circ)} = 99.9\%$
 $T_{\text{max}} = 0.7460$
Lösung & Verfeinerung

6346 Reflexe

Strukturlösung mit SHELXT

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0200$
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0456$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.398 \text{ e/\AA}^3$

144 Restraints

Verfeinerung mit SHELXL 2014/7

 $R_1 (\text{all}) = 0.0245$
 $wR_2 (\text{all}) = 0.0472$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.970 \text{ e/\AA}^3$

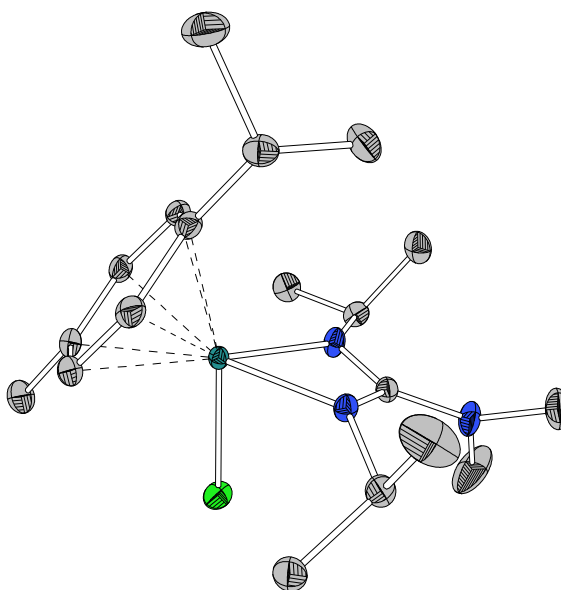
272 Parameter

 $\text{Goof} (F^2) = 1.048$
Anmerkung

Die Kristalle wurden durch langsames Eindampfen einer *n*-Hexan-Lösung des Komplexes im Feinvakuum erhalten. Die asymmetrische Einheit enthält ein Komplex- sowie ein fehlgeordnetes Benzol-Molekül (36:64). Die Schwingungsellipsoide des freien Benzol-Moleküls wurden mit den Befehlen ISOR und RIGU angepasst.

Fraktionelle Atomkoordinaten (x, y, z) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (U_{eq})

	$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
Ru1	0.73375(2)	0.60398(2)	0.62687(2)	0.01203(3)	C15	0.88583(19)	0.59394(9)	0.52139(9)	0.0247(3)
Cl1	0.46453(4)	0.63947(2)	0.56518(2)	0.01817(6)	C16	0.2160(5)	0.8658(4)	0.49486(19)	0.0248(11)
C1	0.62615(15)	0.70133(8)	0.73273(7)	0.0137(2)	C17	0.1368(7)	0.9304(2)	0.4525(3)	0.0305(12)
C2	0.75566(17)	0.80845(8)	0.65078(8)	0.0176(2)	C18	0.0333(5)	0.9134(2)	0.3849(3)	0.0272(11)
C3	0.9264(2)	0.83618(11)	0.68321(11)	0.0396(4)	C19	0.0091(5)	0.8316(3)	0.3595(2)	0.0186(10)
C4	0.7394(2)	0.81695(10)	0.55945(9)	0.0277(3)	C20	0.0884(7)	0.76698(16)	0.4018(3)	0.0196(10)
C5	0.49879(17)	0.57260(9)	0.78278(8)	0.0206(3)	C21	0.1918(5)	0.7841(3)	0.4695(3)	0.0221(11)
C6	0.40767(19)	0.50875(10)	0.72921(10)	0.0278(3)	C16A	0.1686(4)	0.91551(17)	0.47070(18)	0.0289(7)
C7	0.5861(2)	0.52998(11)	0.85591(9)	0.0302(3)	C17A	0.0526(3)	0.92162(11)	0.4059(2)	0.0288(6)
C8	0.37573(18)	0.78103(10)	0.74499(9)	0.0241(3)	C18A	−0.0044(3)	0.8502(2)	0.36620(13)	0.0237(6)
C9	0.5631(2)	0.75715(12)	0.86437(9)	0.0339(4)	C19A	0.0547(4)	0.77258(12)	0.39128(14)	0.0229(6)
C10	0.98821(18)	0.60949(10)	0.59184(10)	0.0285(3)	C20A	0.1707(3)	0.76648(15)	0.45607(17)	0.0232(6)
C11	0.98105(18)	0.55747(11)	0.66002(10)	0.0294(3)	C21A	0.2276(2)	0.8379(3)	0.49578(10)	0.0249(6)
C12	0.8659(2)	0.49097(9)	0.65815(9)	0.0265(3)	N1	0.62004(13)	0.61886(7)	0.73775(6)	0.0151(2)
C13	0.76479(19)	0.47382(8)	0.58813(9)	0.0232(3)	N2	0.72554(13)	0.72299(6)	0.67546(6)	0.01400(19)
C14	0.77392(18)	0.52651(9)	0.52097(8)	0.0221(3)	N3	0.54185(15)	0.76066(8)	0.77765(7)	0.0210(2)

Kristalldaten von [RuCl(*p*-cymol)(bidmg)] (52)**Kristalldaten**C₁₉H₃₄N₃ClRu $a = 11.6925(6) \text{ \AA}$ $a = 102.1080(10)^\circ$ $V = 2083.06(19) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.406 \text{ Mg/m}^3$

Habitus: orangefarbene Blöcke

 $M = 441.01 \text{ g/mol}$ $b = 13.5264(7) \text{ \AA}$ $\beta = 94.390(2)^\circ$ $Z = 4$ $\mu = 0.886 \text{ mm}^{-1}$ $0.545 \cdot 0.309 \cdot 0.120 \text{ mm}^3$ triklin, $P\bar{1}$ $c = 13.7465(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 99.437(2)^\circ$ $F(000) = 920$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest (BRUKER)

 $\theta = -16 \rightarrow 16$

85896 gemessene Refl.

 $\theta = 2.205 \rightarrow 30.619^\circ$

Absorptionskorrektur: Multiscan

 $T = 100 \text{ K}$ $k = -19 \rightarrow 19$

12254 unabhängige Refl.

 $R_{\text{int}} = 0.0188$ $Tr_{\text{min}} = 0.6603$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -19 \rightarrow 19$ 11418 Refl. mit $I > 2\sigma(I)$ $C_{(25.00^\circ)} = 99.9\%$ $Tr_{\text{max}} = 0.7461$ **Lösung & Verfeinerung**

12254 Reflexe

Strukturlösung mit SHELXT

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0209$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0519$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.871 \text{ e/\AA}^3$

24 Restraints

Verfeinerung mit SHELXL 2014/7

 $R_1 (\text{all}) = 0.0234$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0531$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.884 \text{ e/\AA}^3$

476 Parameter

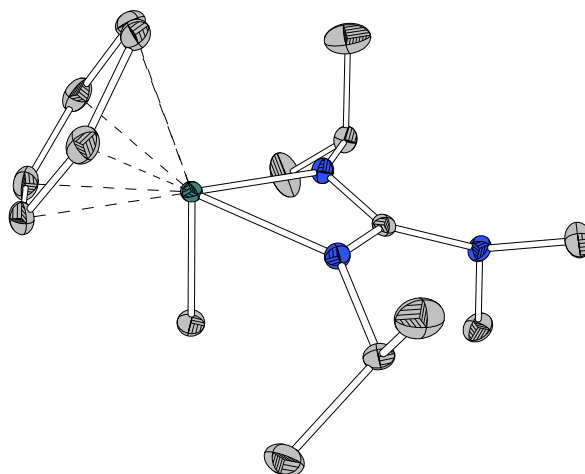
 $Goof (F^2) = 1.074$ **Anmerkung**

Die Kristalle wurden durch Einengen einer *n*-Hexan Lösung im Feinvakuum erhalten. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Komplexmoleküle mit einer fehlgeordneten *iso*-Propyl-Gruppe am N1-Atom. Die Einheiten C5A, C6A, C7A und C5B, C6B, C7B wurden jeweils mit dem SIMU-Befehl angepasst und die Position des C5-Atoms darüber hinaus mit dem EADP-Befehl. Das Proton H5A wurde entgegen H5B nicht angerechnet, sondern in der Differenzfourierkarte gefunden und isotrop verfeinert. Es wurden 6 Reflexe mit dem OMIT-Befehlen unterdrückt, wobei die stärksten dem Beamspot zugeordnet werden können.

Fraktionelle Atomkoordinaten (x, y, z) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (U_{eq})

	$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
Ru1	0.85752(2)	0.29327(2)	0.73570(2)	0.00912(3)	C20	0.58516(10)	0.21599(9)	0.18414(9)	0.0131(2)
Ru2	0.43982(2)	0.26840(2)	0.30503(2)	0.01029(3)	C21	0.55750(12)	0.37434(10)	0.13059(9)	0.0168(2)
Cl1	0.78772(3)	0.13690(2)	0.78970(2)	0.01612(6)	C22	0.47517(18)	0.36220(13)	0.03487(12)	0.0367(4)
Cl2	0.62123(3)	0.36117(3)	0.40472(2)	0.01944(6)	C23	0.55758(13)	0.47718(10)	0.20190(10)	0.0206(3)
C1	1.03964(10)	0.21253(9)	0.72505(9)	0.0122(2)	C24	0.58634(11)	0.07440(10)	0.27205(10)	0.0165(2)
C2	1.08266(11)	0.30617(10)	0.90282(9)	0.0162(2)	C25	0.55108(14)	−0.01716(11)	0.18251(11)	0.0242(3)
C3	1.16441(12)	0.41103(12)	0.92649(11)	0.0252(3)	C26	0.53732(13)	0.04917(11)	0.36522(10)	0.0220(3)
C4	0.99462(13)	0.30295(11)	0.97920(10)	0.0214(3)	C27	0.79166(15)	0.2054(2)	0.18264(16)	0.0510(6)
C5A	0.943(2)	0.127(2)	0.554(2)	0.0162(10)	C28	0.67125(15)	0.18754(12)	0.02442(11)	0.0276(3)
C5B	0.950(3)	0.127(2)	0.556(2)	0.0162(10)	C29	0.39141(14)	0.35824(12)	0.54463(10)	0.0255(3)
C6A	0.9475(10)	0.1836(3)	0.4678(3)	0.0450(19)	C30	0.34428(11)	0.30970(10)	0.43767(10)	0.0180(2)
C6B	1.0129(8)	0.1749(4)	0.4805(4)	0.0378(16)	C31	0.32191(11)	0.20188(10)	0.40232(9)	0.0167(2)
C7A	0.8302(5)	0.0498(5)	0.5394(5)	0.0293(11)	C32	0.28364(11)	0.15634(9)	0.29908(9)	0.0150(2)
C7B	0.8221(5)	0.0844(8)	0.5178(5)	0.0432(18)	C33	0.26181(10)	0.21782(9)	0.23014(9)	0.0143(2)
C8	1.24871(12)	0.20872(12)	0.74161(13)	0.0266(3)	C34	0.28422(11)	0.32708(10)	0.26767(10)	0.0165(2)
C9	1.10525(13)	0.06178(10)	0.76006(11)	0.0218(3)	C35	0.32490(11)	0.37287(10)	0.36903(10)	0.0180(2)
C10	0.56744(12)	0.26138(11)	0.74908(12)	0.0234(3)	C36	0.21623(11)	0.17059(10)	0.12123(10)	0.0171(2)
C11	0.67805(10)	0.32798(9)	0.73496(10)	0.0152(2)	C37	0.28552(13)	0.09205(11)	0.07046(10)	0.0239(3)
C12	0.71374(11)	0.32485(10)	0.63877(9)	0.0161(2)	C38	0.08727(13)	0.12092(13)	0.11409(12)	0.0290(3)
C13	0.82324(11)	0.38356(10)	0.62793(9)	0.0160(2)	N1	0.95783(9)	0.20236(8)	0.64993(7)	0.01291(18)
C14	0.89658(11)	0.44925(9)	0.71134(10)	0.0155(2)	N2	1.02297(9)	0.28507(8)	0.80166(8)	0.01312(19)
C15	0.85766(11)	0.45189(9)	0.80760(10)	0.0160(2)	N3	1.12875(9)	0.15298(8)	0.71943(8)	0.0159(2)
C16	0.75082(11)	0.39319(10)	0.81985(9)	0.0157(2)	N4	0.52215(9)	0.28857(8)	0.17749(8)	0.01276(18)
C17	1.01198(12)	0.51480(10)	0.70191(11)	0.0213(3)	N5	0.54439(10)	0.16399(8)	0.24950(8)	0.0158(2)
C18	0.98706(14)	0.60615(12)	0.65863(14)	0.0313(3)	N6	0.67915(10)	0.19663(10)	0.13150(9)	0.0211(2)
C19	1.09041(15)	0.45533(13)	0.64011(15)	0.0358(4)					

Kristalldaten von [RuMe(benzol)(bidmg)] (54)



Kristalldaten

 $C_{16}H_{29}N_3Ru$ $a = 8.7742(6) \text{ \AA}$ $a = 108.775(2)^\circ$ $V = 840.30(10) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.441 \text{ Mg/m}^3$

Habitus: klare, gelbe Nadeln

 $M = 364.49 \text{ g/mol}$ $b = 8.8435(6) \text{ \AA}$ $\beta = 102.864(2)^\circ$ $Z = 2$ $\mu = 0.928 \text{ mm}^{-1}$ $0.402 \cdot 0.086 \cdot 0.044 \text{ mm}^3$ triklin, $P\bar{1}$ $c = 12.0567(8) \text{ \AA}$ $\gamma = 98.105(2)^\circ$ $F(000) = 380$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (BRUKER)

 $b = -12 \rightarrow 12$

28394 gemessene Refl.

 $\theta = 2.447 \rightarrow 30.634^\circ$

Absorptionskorrektur: Multiscan

 $T = 100 \text{ K}$ $k = -12 \rightarrow 12$

5196 unabhängige Refl.

 $R_{\text{int}} = 0.0406$ $Tr_{\text{min}} = 0.7048$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -17 \rightarrow 17$ 4643 Refl. mit $I > 2\sigma(I)$ $C_{(25.00^\circ)} = 100\%$ $Tr_{\text{max}} = 0.7461$

Lösung & Verfeinerung

5196 Reflexe

Strukturlösung mit SHELXT

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0252$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0502$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.562 \text{ e/\AA}^3$

0 Restraints

Verfeinerung mit SHELXL 2014/7

 $R_1 (\text{all}) = 0.0329$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0530$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.475 \text{ e/\AA}^3$

188 Parameter

 $GoodF (F^2) = 0.836$

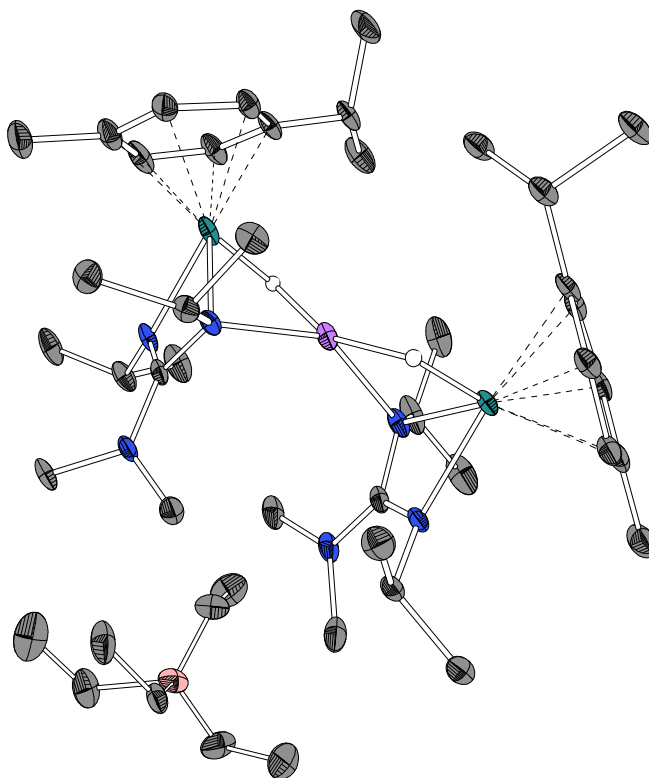
Anmerkung

Die Kristalle wurden durch Abkühlen einer Schmelze der Verbindung erhalten.

Fraktionelle Atomkoordinaten (x, y, z) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (U_{eq})

	$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$		$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
Ru1	0.55908(2)	0.42312(2)	0.72142(2)	0.00796(4)	C10	0.3573(2)	0.4035(2)	0.55699(16)	0.0161(3)
C1	0.82582(19)	0.6174(2)	0.75624(14)	0.0098(3)	C11	0.4162(2)	0.2603(2)	0.53233(16)	0.0178(4)
C2	0.7009(2)	0.8256(2)	0.87153(15)	0.0117(3)	C12	0.4241(2)	0.1706(2)	0.61203(17)	0.0184(4)
C3	0.6049(2)	0.9212(2)	0.80880(17)	0.0185(4)	C13	0.3751(2)	0.2286(2)	0.71855(17)	0.0166(3)
C4	0.6362(2)	0.8066(2)	0.97521(17)	0.0194(4)	C14	0.3221(2)	0.3772(2)	0.74863(16)	0.0150(3)
C5	0.9009(2)	0.3611(2)	0.65550(16)	0.0130(3)	C15	0.3194(2)	0.4657(2)	0.66943(16)	0.0148(3)
C6	0.9123(3)	0.2298(3)	0.7111(2)	0.0306(5)	C16	0.6863(2)	0.4230(2)	0.89276(15)	0.0152(3)
C7	0.8540(3)	0.2833(3)	0.51649(19)	0.0308(5)	N1	0.69694(16)	0.66585(17)	0.78263(12)	0.0102(3)
C8	0.9967(2)	0.8673(2)	0.76099(17)	0.0171(3)	N2	0.78798(16)	0.45642(17)	0.69611(13)	0.0108(3)
C9	1.0945(2)	0.7238(2)	0.89568(17)	0.0173(3)	N3	0.98146(16)	0.71509(17)	0.78415(13)	0.0117(3)

Kristalldaten von [Li{RuH(*p*-cymol)(bidmg)}₂][BEt₄] (59)



Kristalldaten

$C_{46}H_{90}N_6LiRu_2$
 $a = 12.6038(9) \text{ \AA}$
 $a = 102.899(2)^\circ$
 $V = 2523.3(3) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.247 \text{ Mg/m}^3$
 Habitus: braune Blöcke

$M = 947.12 \text{ g/mol}$
 $b = 14.2742(11) \text{ \AA}$
 $\beta = 105.480(2)^\circ$
 $Z = 2$
 $\mu = 0.633 \text{ mm}^{-1}$
 $0.387 \cdot 0.319 \cdot 0.140 \text{ mm}^3$

triklin, $P\bar{1}$
 $c = 15.4128(12) \text{ \AA}$
 $\gamma = 99.999(2)^\circ$
 $F(000) = 1008$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (BRUKER)
 $\theta = -15 \rightarrow 15$
 75769 gemessene Refl.
 $\theta = 2.357 \rightarrow 25.912^\circ$
 Absorptionskorrektur: Multiscan

$T = 100 \text{ K}$
 $k = -17 \rightarrow 17$
 9775 unabhängige Refl.
 $R_{\text{int}} = 0.0571$
 $T_{\text{min}} = 0.6492$

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $l = -18 \rightarrow 18$
 8144 Refl. mit $I > 2\sigma(I)$
 $C_{(25.00^\circ)} = 99.9\%$
 $T_{\text{max}} = 0.7455$

Lösung & Verfeinerung

9775 Reflexe
 Strukturlösung mit SHELXT
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0514$
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1054$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -2.015 \text{ e/\AA}^3$

62 Restraints
 Verfeinerung mit SHELXL 2014/7
 $R_1 (\text{all}) = 0.0651$
 $wR_2 (\text{all}) = 0.1120$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 2.971 \text{ e/\AA}^3$

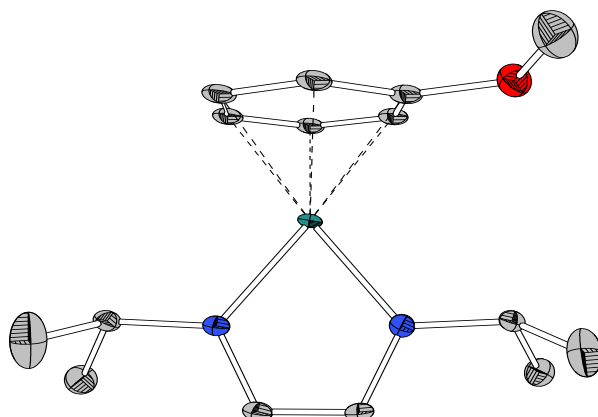
574 Parameter
 $Goof (I^2) = 1.074$

Anmerkung

Die Kristalle wurden durch Lagerung einer *n*Hexan-Lösung des Komplexes bei 6 °C erhalten. Die asymmetrische Einheit enthält eine ionische, salzartige Verbindung mit einem fehlgeordneten BEt₄-Anion (65:35). In der Differenzfourierkarte befindet sich Restelektronendichte, welche an den Rutheniumatomen lokalisiert ist. Die Hydrido-Liganden an den beiden Rutheniumatomen wurden anhand in der Differenzfourierkarte gefunden und isotrop verfeinert. Die Bindungslängen zu den Rutheniumatomen wurden mit dem Befehl DFIX angepasst.

Fraktionelle Atomkoordinaten (x, y, z) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (U_{eq})

	$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
Ru1	0.33881(3)	0.12107(3)	0.82447(3)	0.02675(11)	C27	0.1786(5)	0.3921(6)	0.5008(4)	0.0551(18)
Ru2	0.01321(3)	0.34350(3)	0.74459(2)	0.02167(10)	C28	0.2394(4)	0.2493(4)	0.5429(3)	0.0418(13)
B1	0.3640(7)	0.2423(5)	0.2799(5)	0.0488(17)	C29	-0.1594(4)	0.3734(4)	0.6824(4)	0.0346(11)
Li1	0.1964(6)	0.2442(6)	0.7684(5)	0.0269(16)	C30	-0.1761(4)	0.2757(4)	0.6872(3)	0.0329(11)
C1	0.4273(3)	0.2629(3)	0.7668(3)	0.0235(9)	C31	-0.1270(4)	0.2513(3)	0.7718(3)	0.0297(10)
C2	0.4221(4)	0.3616(3)	0.9154(3)	0.0242(9)	C32	-0.0626(4)	0.3273(3)	0.8548(3)	0.0269(10)
C3	0.3507(4)	0.3623(3)	0.9810(3)	0.0315(11)	C33	-0.0464(4)	0.4276(3)	0.8507(3)	0.0287(10)
C4	0.5447(4)	0.3624(3)	0.9651(3)	0.0325(11)	C34	-0.0892(4)	0.4489(4)	0.7656(3)	0.0318(11)
C5	0.4487(4)	0.1226(4)	0.6517(4)	0.0388(12)	C35	-0.2061(4)	0.3997(5)	0.5937(4)	0.0471(14)
C6	0.3473(5)	0.0365(4)	0.5889(4)	0.0540(17)	C36	-0.0144(4)	0.3070(3)	0.9476(3)	0.0301(10)
C7	0.5567(5)	0.0849(4)	0.6759(5)	0.0508(16)	C37	0.0264(5)	0.2121(4)	0.9397(4)	0.0367(12)
C8	0.4359(4)	0.4266(4)	0.7366(3)	0.0339(11)	C38	-0.1057(5)	0.3056(4)	0.9975(4)	0.0373(12)
C9	0.5899(4)	0.3444(4)	0.7258(4)	0.0369(12)	C39A	0.5066(19)	0.2327(17)	0.2723(17)	0.064(6)
C10	0.4779(4)	0.0794(4)	0.9271(4)	0.0414(13)	C39B	0.4528(7)	0.1918(6)	0.2389(6)	0.0295(18)
C11	0.4178(5)	0.0005(4)	0.8456(5)	0.0457(15)	C40A	0.597(2)	0.2076(18)	0.3466(17)	0.090(7)
C12	0.2998(5)	-0.0372(3)	0.8181(4)	0.0402(13)	C40B	0.5468(7)	0.2657(6)	0.2253(6)	0.036(2)
C13	0.2343(4)	0.0114(3)	0.8677(4)	0.0322(11)	C41	0.2886(7)	0.2779(5)	0.1954(5)	0.069(2)
C14	0.2928(4)	0.0935(3)	0.9467(3)	0.0301(10)	C42	0.1954(6)	0.3259(5)	0.2149(5)	0.0649(19)
C15	0.4135(4)	0.1257(4)	0.9765(4)	0.0339(11)	C43	0.2852(6)	0.1521(5)	0.3009(4)	0.0597(17)
C16	0.6061(4)	0.1133(4)	0.9574(5)	0.0546(17)	C44	0.2284(8)	0.0555(5)	0.2225(6)	0.086(3)
C17	0.1066(4)	-0.0268(4)	0.8416(4)	0.0351(12)	C45A	0.432(2)	0.3264(16)	0.4004(16)	0.041(5)
C18	0.0811(5)	-0.0771(5)	0.9141(5)	0.0567(17)	C45B	0.4123(9)	0.3377(9)	0.3661(8)	0.042(3)
C19	0.0518(5)	-0.0977(4)	0.7435(4)	0.0555(17)	C46A	0.5068(16)	0.4352(12)	0.4169(13)	0.052(5)
C20	0.1248(4)	0.3336(4)	0.6262(3)	0.0266(10)	C46B	0.4974(9)	0.3201(10)	0.4478(7)	0.069(3)
C21	0.0157(4)	0.1599(4)	0.5757(4)	0.0456(15)	N1	0.3672(3)	0.2765(2)	0.8298(2)	0.0214(7)
C22	-0.0383(5)	0.0852(4)	0.6174(4)	0.0507(16)	N2	0.4258(3)	0.1698(3)	0.7373(3)	0.0283(9)
C23	-0.0707(5)	0.1775(5)	0.4950(4)	0.062(2)	N3	0.4800(3)	0.3400(3)	0.7415(3)	0.0270(8)
C24	0.1761(4)	0.5165(4)	0.6957(3)	0.0324(11)	N4	0.0797(3)	0.2531(3)	0.6513(2)	0.0274(8)
C25	0.2272(4)	0.5617(4)	0.8017(4)	0.0387(12)	N5	0.1083(3)	0.4151(3)	0.6743(3)	0.0257(8)
C26	0.1059(4)	0.5818(5)	0.6528(4)	0.0480(15)	N6	0.1814(3)	0.3277(4)	0.5613(3)	0.0368(10)

Kristalldaten von [Ru(anisol)(^{Pr}DAD)] (61)

Kristalldaten
 $C_{15}H_{24}N_2ORu$
 $a = 8.4027(7) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 3027.8(4) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.533 \text{ Mg/m}^3$

Habitus: rote Nadeln

 $M = 349.43 \text{ g/mol}$
 $b = 10.9277(9) \text{ \AA}$
 $\beta = 90^\circ$
 $Z = 8$
 $\mu = 1.030 \text{ mm}^{-1}$
 $0.525 \cdot 0.069 \cdot 0.042 \text{ mm}^3$

 orthorhombisch, $Pbca$
 $c = 32.974(3) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 1440$
Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (BRUKER)

 $\theta = -9 \rightarrow 9$

14485 gemessene Refl.

 $\theta = 2.471 \rightarrow 24.751^\circ$

Absorptionskorrektur: Multiscan

 $T = 100 \text{ K}$
 $k = -12 \rightarrow 12$

2588 unabhängige Refl.

 $R_{\text{int}} = 0.0407$
 $T_{\text{min}} = 0.6441$
 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $l = -38 \rightarrow 38$

 2211 Refl. mit $I > 2\sigma(I)$
 $C_{(24.75^\circ)} = 99.8\%$
 $T_{\text{max}} = 0.7451$
Lösung & Verfeinerung

2588 Reflexe

Strukturlösung mit SHELXT

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0477$
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0843$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.791 \text{ e/\AA}^3$

1 Restraints

Verfeinerung mit SHELXL 2014/7

 $R_1 (\text{all}) = 0.0592$
 $wR_2 (\text{all}) = 0.0872$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.101 \text{ e/\AA}^3$

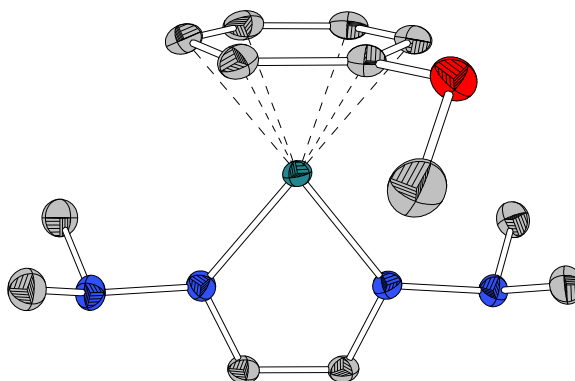
135 Parameter

 $Goof (F^2) = 1.299$
Anmerkung

Die Kristalle wurden durch Einengen einer *n*Hexan Lösung im Feinvakuum erhalten. Die Schwingungsellipsoide des Phenylrings wurden mit den Befehlen EADP und die Bindungslängen darin mit dem DFIX-Befehl angepasst.

Fractionelle Atomkoordinaten (x, y, z) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (U_{eq})

	$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$		$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
Ru1	0.26709(3)	0.57662(3)	0.38309(2)	0.01046(12)	C10	0.0606(3)	0.68186(18)	0.40471(8)	0.0161(4)
C1	0.5393(5)	0.5610(4)	0.44667(14)	0.0140(10)	C11	0.1163(3)	0.6074(2)	0.43580(7)	0.0161(4)
C2	0.6816(5)	0.4750(5)	0.44991(16)	0.0238(12)	C12	0.1314(3)	0.4821(2)	0.42966(7)	0.0161(4)
C3	0.5698(7)	0.6826(5)	0.46843(17)	0.0321(14)	C13	0.0909(3)	0.43125(19)	0.39243(8)	0.0161(4)
C4	0.6019(5)	0.6155(4)	0.37718(14)	0.0166(11)	C14	0.0352(3)	0.5057(3)	0.36134(7)	0.0161(4)
C5	0.5488(5)	0.6350(4)	0.33889(14)	0.0159(10)	C15	-0.0757(6)	0.8221(4)	0.34034(16)	0.0249(12)
C6	0.3229(5)	0.6407(4)	0.29283(14)	0.0163(10)	N1	0.4890(4)	0.5821(4)	0.40432(11)	0.0139(8)
C7	0.3275(6)	0.7750(5)	0.28148(16)	0.0286(12)	N2	0.3892(4)	0.6197(3)	0.33375(11)	0.0142(8)
C8	0.4038(5)	0.5614(5)	0.26068(14)	0.0220(11)	O1	-0.0414(4)	0.6951(3)	0.33461(10)	0.0188(7)
C9	0.0201(3)	0.6310(2)	0.36747(7)	0.0161(4)					

Kristalldaten von [Ru(anisol)(^{NMe}2DAD)] (62)

Kristalldaten

C₁₃H₂₂N₄ORu $a = 11.9821(5) \text{ \AA}$ $a = 90^\circ$ $V = 1475.17(12) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.582 \text{ Mg/m}^3$

Habitus: rot-orangefarbene Blöcke

 $M = 351.41 \text{ g/mol}$ $b = 11.6721(6) \text{ \AA}$ $\beta = 118.703(3)^\circ$ $Z = 4$ $\mu = 1.061 \text{ mm}^{-1}$ $0.359 \cdot 0.213 \cdot 0.121 \text{ mm}^3$ monoklin, $P2_1/c$ $c = 12.0254(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 720$

Datensammlung

Diffraktometer: StadiVari (STOE)

 $\theta = -18 \rightarrow 18$

25585 gemessene Refl.

 $\theta = 2.603 \rightarrow 34.623^\circ$

Absorptionskorrektur: Multiscan

 $T = 100 \text{ K}$ $\kappa = -18 \rightarrow 18$

5983 unabhängige Refl.

 $R_{\text{int}} = 0.0428$ $Tr_{\text{min}} = 0.2433$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -14 \rightarrow 19$ 4419 Refl. mit $I > 2\sigma(I)$ $C_{(25.00^\circ)} = 99.9\%$ $Tr_{\text{max}} = 1.0000$

Lösung & Verfeinerung

5083 Reflexe

Strukturlösung mit SHELXT

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0314$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0714$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -1.135 \text{ e/\AA}^3$

0 Restraints

Verfeinerung mit SHELXL 2014/7

 $R_1 (\text{all}) = 0.0501$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0788$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.990 \text{ e/\AA}^3$

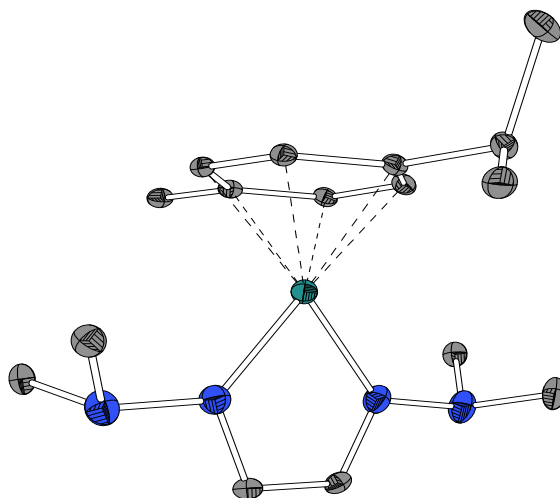
177 Parameter

 $Goof (F^2) = 0.966$

Anmerkung

Die Kristalle wurden durch Einengen einer *n*Hexan Lösung im Feinvakuum erhalten.Fraktionelle Atomkoordinaten (x, y, z) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (U_{eq})

	$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$		$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
Ru1	0.75541(2)	0.70939(2)	0.50637(2)	0.01433(4)	C10	0.81258(18)	0.59417(18)	0.39549(17)	0.0240(4)
C1	0.80766(15)	0.94467(16)	0.58506(14)	0.0168(3)	C11	0.89681(17)	0.57668(17)	0.52580(17)	0.0229(4)
C2	0.67873(16)	0.93529(15)	0.53790(14)	0.0167(3)	C12	0.85094(16)	0.55253(16)	0.61198(16)	0.0203(3)
C3	0.43014(17)	0.79646(18)	0.31053(16)	0.0245(4)	C13	0.72321(18)	0.5608(2)	0.76267(15)	0.0283(4)
C4	0.46228(17)	0.75006(19)	0.51960(17)	0.0235(4)	N1	0.86575(13)	0.84735(13)	0.57898(12)	0.0167(3)
C5	1.06977(17)	0.79418(18)	0.74718(17)	0.0239(4)	N2	1.00184(13)	0.86352(14)	0.63269(13)	0.0196(3)
C6	1.04277(18)	0.83759(19)	0.53889(18)	0.0265(4)	N3	0.63180(13)	0.82984(14)	0.49319(13)	0.0167(3)
C7	0.71824(15)	0.53957(16)	0.56479(14)	0.0172(3)	N4	0.49497(14)	0.82699(15)	0.44470(14)	0.0198(3)
C8	0.63376(16)	0.55284(16)	0.43367(14)	0.0180(3)	O1	0.66516(11)	0.51010(12)	0.63918(10)	0.0204(3)
C9	0.67994(17)	0.58194(17)	0.34921(15)	0.0207(3)					

Kristalldaten von [Ru(*p*-cymol)(^{NMe}₂DAD)] (64)**Kristalldaten**C₁₆H₂₈N₄Ru $a = 8.3899(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 93.438(3)^\circ$ $V = 855.47(6) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.465 \text{ Mg/m}^3$

Habitus: rote Blöcke

 $M = 377.49 \text{ g/mol}$ $b = 9.8396(4) \text{ \AA}$ $\beta = 99.107(3)^\circ$ $Z = 2$ $\mu = 0.916 \text{ mm}^{-1}$ $0.369 \cdot 0.312 \cdot 0.250 \text{ mm}^3$ triklin, $P\bar{1}$ $c = 11.4576(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 112.472(3)^\circ$ $F(000) = 392$ **Datensammlung**

Diffraktometer: StadiVari (STOE)

 $\theta = -13 \rightarrow 13$

29519 gemessene Refl.

 $\theta = 2.679 \rightarrow 34.572^\circ$

Absorptionskorrektur: Multiscan

 $T = 100 \text{ K}$ $k = -15 \rightarrow 15$

6866 unabhängige Refl.

 $R_{\text{int}} = 0.0388$ $T_{\text{min}} = 0.2941$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -13 \rightarrow 18$ 6347 Refl. mit $I > 2\sigma(I)$ $C_{(25.00^\circ)} = 99.6\%$ $T_{\text{max}} = 1.0000$ **Lösung & Verfeinerung**

6866 Reflexe

Strukturlösung mit SHELXT

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0224$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0554$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.995 \text{ e/\AA}^3$

0 Restraints

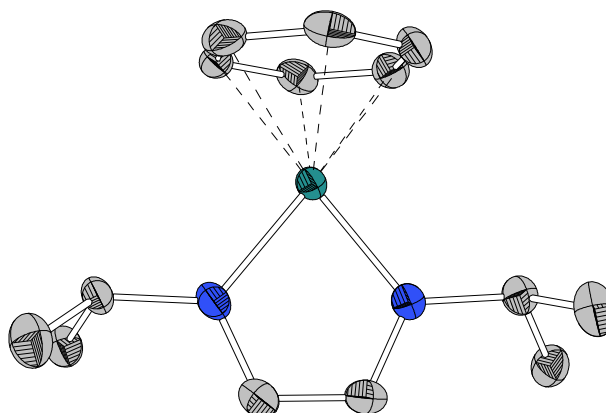
Verfeinerung mit SHELXL 2014/7

 $R_1 (\text{all}) = 0.0256$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0564$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.855 \text{ e/\AA}^3$

197 Parameter

 $\text{Goof} (F^2) = 1.050$ **Anmerkung**Die Kristalle wurden durch Einengen einer *n*-Hexan Lösung im Feinvakuum erhalten.**Fractionelle Atomkoordinaten (*x*, *y*, *z*) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (U_{eq})**

	<i>x</i> / Å	<i>y</i> / Å	<i>z</i> / Å	U_{eq} / Å ²		<i>x</i> / Å	<i>y</i> / Å	<i>z</i> / Å	U_{eq} / Å ²
Ru1	0.44223(2)	0.68274(2)	0.29330(2)	0.01260(3)	C11	0.38440(15)	0.58863(12)	0.10265(10)	0.01676(18)
C1	0.19093(16)	0.67570(13)	0.43977(10)	0.0192(2)	C12	0.46453(15)	0.74599(12)	0.11384(10)	0.01678(18)
C2	0.34615(17)	0.71449(13)	0.51991(10)	0.0195(2)	C13	0.37370(17)	0.33958(13)	0.15813(11)	0.0213(2)
C3	0.74595(19)	0.93962(14)	0.55521(13)	0.0282(3)	C14	0.72365(16)	0.99338(13)	0.19949(11)	0.0205(2)
C4	0.74796(18)	0.69364(15)	0.55416(12)	0.0247(2)	C15	0.84287(19)	1.03194(16)	0.10738(14)	0.0295(3)
C5	-0.03888(16)	0.46041(14)	0.20586(12)	0.0234(2)	C16	0.59694(18)	1.07134(14)	0.18561(12)	0.0236(2)
C6	0.05156(17)	0.70656(14)	0.14786(11)	0.0216(2)	N1	0.20632(13)	0.65886(11)	0.32426(9)	0.01604(16)
C7	0.63015(15)	0.82631(13)	0.19074(10)	0.01753(19)	N2	0.03790(13)	0.61907(11)	0.24643(9)	0.01847(17)
C8	0.71031(15)	0.74323(13)	0.25513(11)	0.0189(2)	N3	0.48675(13)	0.72853(11)	0.47052(8)	0.01666(16)
C9	0.62602(15)	0.58631(13)	0.24846(11)	0.01810(19)	N4	0.64496(14)	0.78308(11)	0.56153(9)	0.02060(19)
C10	0.46128(15)	0.50629(12)	0.17067(10)	0.01717(19)					

Kristalldaten von [Ru(benzol)(ⁱPrDAD)] (65)**Kristalldaten**

$C_{14}H_{22}N_2Ru$
 $a = 9.3250(3) \text{ \AA}$
 $a = 90^\circ$
 $V = 1405.14(7) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.510 \text{ Mg/m}^3$
Habitus: rote Blöcke

$M = 319.40 \text{ g/mol}$
 $b = 8.3684(2) \text{ \AA}$
 $\beta = 91.522(3)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 8.924 \text{ mm}^{-1}$
 $0.250 \cdot 0.178 \cdot 0.075 \text{ mm}^3$

monoklin, $P2_1/n$
 $c = 18.0128(6) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 656$

Datensammlung

Diffraktometer: StadiVari (STOE)
 $b = -11 \rightarrow 11$
13059 gemessene Refl.
 $\theta = 4.925 \rightarrow 75.384^\circ$
Absorptionskorrektur: Multiscan

$T = 100 \text{ K}$
 $k = -9 \rightarrow 10$
2864 unabhängige Refl.
 $R_{\text{int}} = 0.0502$
 $Tr_{\text{min}} = 0.2457$

$\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$
 $l = -14 \rightarrow 22$
2489 Refl. mit $I > 2\sigma(I)$
 $C_{(75.00^\circ)} = 99.3\%$
 $Tr_{\text{max}} = 1.0000$

Lösung & Verfeinerung

2863 Reflexe
Strukturlösung mit SHELXT
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0558$
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1578$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -1.346 \text{ e/\AA}^3$

0 Restraints
Verfeinerung mit SHELXL 2014/7
 $R_1 (\text{all}) = 0.0599$
 $wR_2 (\text{all}) = 0.1617$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 3.331 \text{ e/\AA}^3$

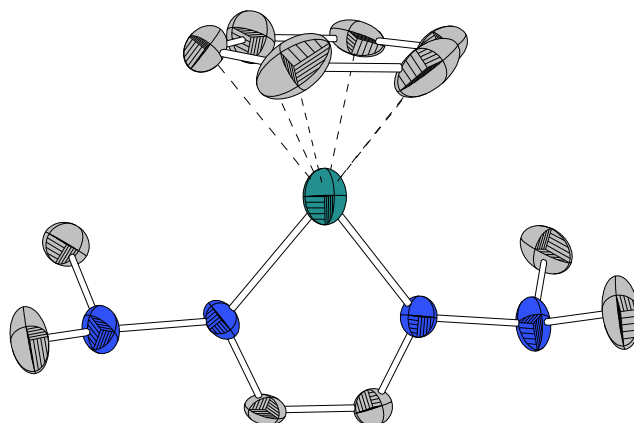
147 Parameter
 $Goof (F^2) = 1.061$

Anmerkung

Die Kristalle wurden aus der Schmelze der Verbindung nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhalten. Am Rutheniumatom befindet sich die erhöhte Restelektronendichte.

Fractionelle Atomkoordinaten (x, y, z) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (U_{eq})

	$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$		$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
Ru1	0.63887(3)	0.50978(4)	0.37146(2)	0.0193(2)	C9	0.6065(3)	0.7448(3)	0.31867(12)	0.0269(9)
C1	0.8417(4)	0.2518(5)	0.4375(2)	0.0264(9)	C10	0.5459(2)	0.7468(3)	0.38835(15)	0.0310(9)
C2	0.8139(5)	0.2170(6)	0.5188(2)	0.0344(10)	C11	0.6282(3)	0.7054(3)	0.45089(11)	0.0295(9)
C3	0.9246(5)	0.1164(5)	0.4019(2)	0.0317(9)	C12	0.7711(3)	0.6620(3)	0.44374(11)	0.0280(9)
C4	0.6152(4)	0.1713(5)	0.3806(2)	0.0264(9)	C13	0.8316(2)	0.6599(3)	0.37406(14)	0.0286(9)
C5	0.4911(4)	0.2164(5)	0.3444(2)	0.0251(9)	C14	0.7493(3)	0.7013(3)	0.31152(11)	0.0288(9)
C6	0.3489(4)	0.4331(5)	0.2922(2)	0.0233(8)	N1	0.7068(3)	0.2915(4)	0.39787(18)	0.0227(7)
C7	0.2124(5)	0.3957(6)	0.3338(2)	0.0333(10)	N2	0.4779(3)	0.3763(4)	0.33246(18)	0.0241(7)
C8	0.3410(5)	0.3707(5)	0.2133(2)	0.0294(9)					

Kristalldaten von [Ru(benzol)(^{NMe}₂DAD)] · Naphthalin (66)

Kristalldaten

$C_{21.97}H_{28.06}N_4Ru$
 $a = 15.5880(10) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 2068.0(2) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.443 \text{ Mg/m}^3$
 Habitus: gelbe Blöcke

$M = 449.27 \text{ g/mol}$
 $b = 8.0878(4) \text{ \AA}$
 $\beta = 89.943(4)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 6.225 \text{ mm}^{-1}$
 $0.189 \cdot 0.146 \cdot 0.067 \text{ mm}^3$

monoklin, $P2_1/c$
 $c = 16.4035(8) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 928$

Datensammlung

Diffraktometer: StadiVari (STOE)
 $\theta = -19 \rightarrow 19$
 18658 gemessene Refl.
 $\theta = 5.393 \rightarrow 76.722^\circ$
 Absorptionskorrektur: Multiscan

$T = 100 \text{ K}$
 $k = -4 \rightarrow 9$
 4224 unabhängige Refl.
 $R_{\text{int}} = 0.0685$
 $T_{\text{min}} = 0.1696$

$\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$
 $l = -19 \rightarrow 20$
 3575 Refl. mit $I > 2\sigma(I)$
 $C_{(75.00^\circ)} = 98.5\%$
 $T_{\text{max}} = 1.0000$

Lösung & Verfeinerung

4224 Reflexe
 Strukturlösung mit SHELXT
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0942$
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.2548$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -2.361 \text{ e/\AA}^3$

435 Restraints
 Verfeinerung mit SHELXL 2014/7
 $R_1 (\text{all}) = 0.1021$
 $wR_2 (\text{all}) = 0.2615$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.000 \text{ e/\AA}^3$

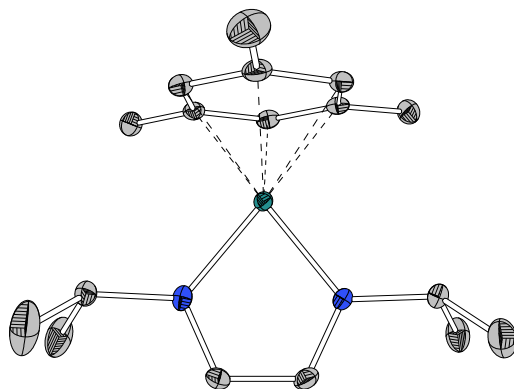
424 Parameter
 $\text{GoodF} (F^2) = 1.047$

Anmerkung

Die Kristalle wurden durch Abkühlen einer Schmelze der Verbindung erhalten. In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Komplex-Molekül, sowie zwei halbe Naphthalin-Moleküle, von welchen eines fehlgeordnet ist. Die Zellkonstanten legen eine höhere Symmetrie nahe, jedoch konnte keine sinnvolle Lösung dafür gefunden werden. Eine erhöhte Restelektronendichte am Rutheniumatom, sowie relativ große Auslenkungsfaktoren und die grundlegend hohen Fehlerwerte (wR_2 , GoodF) könnten als Hinweis auf eine weitere Domäne mit höherer Symmetrie sein. Eine Zwillingsintegration war erfolglos. Die genannten Fehlerrichtungen wurden mit PART-Befehlen zugeordnet und die Positionen mit den Befehlen ISOR und RIGU, sowie diversen DFIX-Befehlen angepasst.

Fraktionelle Atomkoordinaten (x, y, z) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (U_{eq})

	$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
Ru1	0.25262(4)	0.77382(8)	0.22341(4)	0.0361(3)	C18B	0.5307(19)	-0.232(4)	0.594(2)	0.027(5)
C1	0.2388(6)	0.4222(11)	0.2031(5)	0.043(2)	C18C	0.4013(19)	0.207(4)	0.469(2)	0.036(5)
C2	0.1629(10)	0.6177(17)	0.0391(7)	0.079(4)	C18D	0.601(2)	-0.257(5)	0.530(2)	0.032(5)
C3	0.0580(7)	0.5818(19)	0.1475(8)	0.076(4)	C19A	0.421(2)	0.235(5)	0.4534(19)	0.031(5)
C4	0.3006(6)	0.4405(11)	0.2624(5)	0.0406(18)	C19B	0.601(2)	-0.247(6)	0.5427(19)	0.026(5)
C5	0.4609(7)	0.6842(17)	0.3104(11)	0.084(5)	C19C	0.4803(18)	0.163(4)	0.436(2)	0.037(5)
C6	0.3482(11)	0.6912(17)	0.4173(8)	0.083(5)	C19D	0.524(2)	-0.204(3)	0.561(3)	0.033(4)
C7	0.3125(8)	1.0025(14)	0.2653(8)	0.063(3)	C10A	0.540(2)	0.093(4)	0.4010(18)	0.029(4)
C8	0.2360(9)	0.9838(16)	0.3027(7)	0.071(4)	C10B	0.464(2)	-0.118(4)	0.589(2)	0.029(4)
C9	0.1616(8)	0.9682(17)	0.2555(9)	0.072(4)	C21B	0.471(3)	-0.006(5)	0.525(2)	0.030(4)
C10	0.1707(8)	0.9647(14)	0.1695(8)	0.063(3)	C21C	0.488(2)	-0.059(5)	0.531(3)	0.031(4)
C11	0.2522(8)	0.9772(16)	0.1346(7)	0.064(3)	C21D	0.5272(17)	0.034(4)	0.470(2)	0.030(4)
C12	0.3241(7)	0.9938(12)	0.1816(8)	0.062(3)	C22A	0.537(2)	-0.014(4)	0.4673(17)	0.029(4)
C13A	0.0118(14)	0.450(3)	0.5212(12)	0.045(5)	C22C	0.4095(18)	-0.014(4)	0.564(2)	0.037(5)
C13B	-0.0137(12)	0.586(3)	0.4754(13)	0.042(5)	C22D	0.6063(15)	-0.017(3)	0.4397(18)	0.029(4)
C14A	0.0326(10)	0.631(2)	0.4064(10)	0.043(4)	C23D	0.643(2)	-0.158(3)	0.4741(18)	0.032(4)
C14B	-0.0409(9)	0.4132(17)	0.5966(8)	0.034(3)	C23A	0.411(2)	0.120(4)	0.515(2)	0.032(5)
C15A	0.1043(9)	0.541(2)	0.3832(8)	0.042(4)	C23B	0.593(2)	-0.145(3)	0.4746(19)	0.025(4)
C15B	-0.1101(8)	0.5133(18)	0.6172(7)	0.034(3)	C23C	0.364(2)	0.119(4)	0.5327(19)	0.036(5)
C16A	0.1297(9)	0.404(2)	0.4290(10)	0.046(4)	N2	0.3167(4)	0.6000(9)	0.2804(4)	0.0384(15)
C16B	-0.1320(7)	0.6464(17)	0.5678(8)	0.033(3)	N3	0.2072(5)	0.5667(10)	0.1759(4)	0.0397(16)
C17A	0.0835(12)	0.359(2)	0.4980(10)	0.049(5)	N4	0.1419(6)	0.5355(13)	0.1152(5)	0.060(3)
C17B	-0.0848(9)	0.6793(18)	0.4978(8)	0.031(3)	N5	0.3823(5)	0.6061(12)	0.3444(5)	0.054(2)
C18A	0.485(2)	0.228(4)	0.395(2)	0.029(5)					

Kristalldaten von [Ru(mesitylen)(ⁱPrDAD)] (67)

Kristalldaten

$C_{17}H_{28}N_2Ru$
 $a = 12.9023(12) \text{ \AA}$
 $a = 90^\circ$
 $V = 1692.7(3) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.418 \text{ Mg/m}^3$
 Habitus: rote Blöcke

$M = 361.48 \text{ g/mol}$
 $b = 9.9053(10) \text{ \AA}$
 $\beta = 98.313(3)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 0.920 \text{ mm}^{-1}$
 $0.374 \cdot 0.212 \cdot 0.106 \text{ mm}^3$

monoklin, $P2_1/n$
 $c = 13.3858(13) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 752$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (BRUKER)
 $\theta = -18 \rightarrow 17$
 29612 gemessene Refl.
 $\theta = 2.370 \rightarrow 30.539^\circ$
 Absorptionskorrektur: Multiscan

$T = 100 \text{ K}$
 $k = -14 \rightarrow 13$
 4743 unabhängige Refl.
 $R_{\text{int}} = 0.0582$
 $T_{\text{min}} = 0.6474$

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $l = -17 \rightarrow 18$
 3634 Refl. mit $I > 2\sigma(I)$
 $C_{(25.00^\circ)} = 99.5\%$
 $T_{\text{max}} = 0.7461$

Lösung & Verfeinerung

4743 Reflexe
 Strukturlösung mit SHELXT
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0369$
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0584$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.855 \text{ e/\AA}^3$

0 Restraints
 Verfeinerung mit SHELXL 2014/7
 $R_1 (\text{all}) = 0.0641$
 $wR_2 (\text{all}) = 0.0650$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.571 \text{ e/\AA}^3$

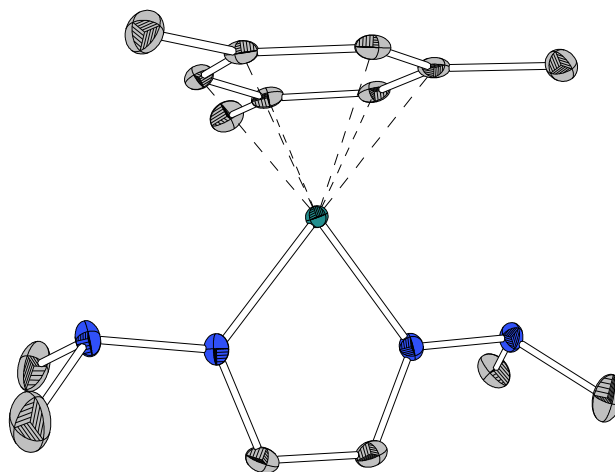
188 Parameter
 $G_{\text{of}} (F^2) = 1.044$

Anmerkung

Die Kristalle wurden aus der Schmelze der Verbindung nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhalten.

Fractionelle Atomkoordinaten (x, y, z) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (U_{eq})

	x / Å	y / Å	z / Å	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$		x / Å	y / Å	z / Å	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
Ru1	0.74622(2)	0.31622(2)	0.59118(2)	0.01034(6)	C10	0.80838(17)	0.5050(3)	0.66539(18)	0.0152(5)
C1	0.54755(17)	0.3805(3)	0.68973(18)	0.0144(5)	C11	0.83870(18)	0.4964(3)	0.56720(18)	0.0156(5)
C2	0.4679(2)	0.4826(3)	0.6411(2)	0.0237(6)	C12	0.89545(17)	0.3808(3)	0.54391(18)	0.0150(5)
C3	0.5007(2)	0.2850(3)	0.7607(2)	0.0248(7)	C13	0.91657(17)	0.2715(3)	0.61263(18)	0.0131(5)
C4	0.53403(17)	0.2262(3)	0.54810(18)	0.0147(5)	C14	0.88276(17)	0.2830(3)	0.70915(18)	0.0148(5)
C5	0.58174(17)	0.1660(3)	0.47477(17)	0.0141(5)	C15	0.79996(19)	0.4129(3)	0.84104(18)	0.0193(6)
C6	0.73956(17)	0.1399(3)	0.39819(17)	0.0148(5)	C16	0.8167(2)	0.6109(3)	0.4929(2)	0.0232(6)
C7	0.7342(2)	-0.0132(3)	0.3920(2)	0.0330(8)	C17	0.97374(19)	0.1467(3)	0.58602(19)	0.0183(6)
C8	0.7006(2)	0.2064(4)	0.2976(2)	0.0351(8)	N1	0.59702(14)	0.3061(2)	0.61302(14)	0.0126(4)
C9	0.83069(17)	0.4002(3)	0.73677(18)	0.0145(5)	N2	0.68516(14)	0.1954(2)	0.47913(14)	0.0129(4)

Kristalldaten von [Ru(mesitylen)(^{NMe}2DAD)] (68)

Kristalldaten

C₁₅H₂₆N₄Ru $a = 12.6748(6) \text{ \AA}$ $a = 90^\circ$ $V = 1614.56(13) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.495 \text{ Mg/m}^3$

Habitus: rot-orangefarbene Blöcke

 $M = 363.47 \text{ g/mol}$ $b = 9.8173(4) \text{ \AA}$ $\beta = 99.0100(10)$ $Z = 4$ $\mu = 0.968 \text{ mm}^{-1}$ $0.388 \cdot 0.199 \cdot 0.116 \text{ mm}^3$ monoklin, $P2_1/n$ $c = 13.1375(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 754$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (BRUKER)

 $\theta = -14 \rightarrow 14$

36178 gemessene Refl.

 $\theta = 2.431 \rightarrow 24.166^\circ$

Absorptionskorrektur: Multiscan

 $T = 100 \text{ K}$ $\kappa = -11 \rightarrow 11$

2593 unabhängige Refl.

 $R_{\text{int}} = 0.0582$ $Tr_{\text{min}} = 0.6758$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -15 \rightarrow 15$ 2498 Refl. mit $I > 2\sigma(I)$ $C_{(25.00^\circ)} = 99.9\%$ $Tr_{\text{max}} = 0.7450$

Lösung & Verfeinerung

2593 Reflexe

Strukturlösung mit SHELXT

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0148$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0372$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.369 \text{ e/\AA}^3$

0 Restraints

Verfeinerung mit SHELXL 2014/7

 $R_1 (\text{all}) = 0.0156$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0375$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.282 \text{ e/\AA}^3$

188 Parameter

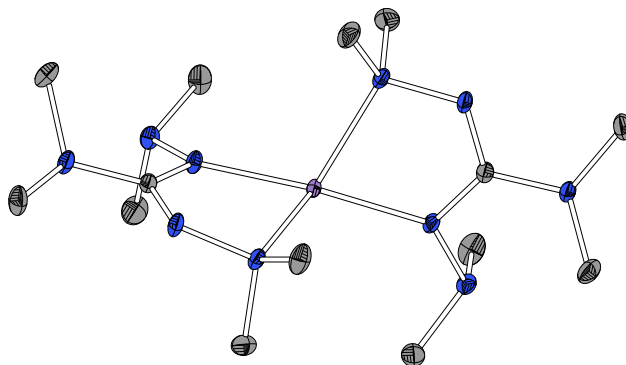
 $GoodF (F^2) = 1.097$

Anmerkung

Die Kristalle wurden aus der Schmelze der Verbindung nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhalten.

Fraktionelle Atomkoordinaten (x, y, z) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (U_{eq})

	$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$		$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
Ru1	0.00681(8)	0.00780(8)	0.00804(8)	0.00017(5)	C10	0.0086(8)	0.0161(9)	0.0136(9)	0.0002(7)
C1	0.0124(8)	0.0120(9)	0.0114(8)	0.0004(7)	C11	0.0064(8)	0.0124(9)	0.0140(8)	0.0008(7)
C2	0.0088(8)	0.0146(9)	0.0149(9)	-0.0022(7)	C12	0.0081(8)	0.0132(9)	0.0133(9)	-0.0006(7)
C3	0.0227(10)	0.0155(9)	0.0178(9)	0.0025(8)	C13	0.0152(9)	0.0192(9)	0.0127(9)	0.0036(7)
C4	0.0279(11)	0.0196(10)	0.0201(10)	-0.0018(8)	C14	0.0186(9)	0.0161(10)	0.0254(10)	-0.0069(8)
C5	0.0244(10)	0.0385(12)	0.0141(9)	-0.0053(9)	C15	0.0142(9)	0.0166(9)	0.0173(9)	-0.0002(7)
C6	0.0383(12)	0.0181(10)	0.0343(12)	0.0092(9)	N1	0.0120(7)	0.0107(7)	0.0090(7)	-0.0004(6)
C7	0.0075(8)	0.0146(9)	0.0140(9)	0.0032(7)	N2	0.0151(7)	0.0136(7)	0.0098(7)	0.0026(6)
C8	0.0078(8)	0.0107(8)	0.0190(9)	0.0027(7)	N3	0.0100(7)	0.0129(7)	0.0091(7)	0.0008(6)
C9	0.0080(8)	0.0123(9)	0.0185(9)	-0.0014(7)	N4	0.0109(7)	0.0154(8)	0.0109(7)	0.0011(6)

Kristalldaten von [Mn(bdmg)₂] (69)**Kristalldaten**C₁₄H₃₆N₁₀Mn $a = 15.7752(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 2097.40(16) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.265 \text{ Mg/m}^3$

Habitus: farblose Blöcke

 $M = 399.47 \text{ g/mol}$ $b = 7.2777(3) \text{ \AA}$ $\beta = 95.527(2)^\circ$ $Z = 4$ $\mu = 0.648 \text{ mm}^{-1}$ $0.700 \cdot 0.490 \cdot 0.370 \text{ mm}^3$ monoklin, $C2/c$ $c = 18.3542(8) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 860$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest (BRUKER)

 $\theta = -20 \rightarrow 20$

26691 gemessene Refl.

 $\theta = 2.594 \rightarrow 27.164^\circ$

Absorptionskorrektur: Multiscan

 $T = 100 \text{ K}$ $k = -9 \rightarrow 9$

2329 unabhängige Refl.

 $R_{\text{int}} = 0.0574$ $T_{\text{min}} = 0.6337$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -23 \rightarrow 23$ 2211 Refl. mit $I > 2\sigma(I)$ $C_{(25.00^\circ)} = 99.9\%$ $T_{\text{max}} = 0.7455$ **Lösung & Verfeinerung**

2329 Reflexe

Strukturlösung mit SIR2011

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0222$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0565$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.279 \text{ e/\AA}^3$

0 Restraints

Verfeinerung mit SHELXL 2014/7

 $R_1 (\text{all}) = 0.0240$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0571$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.227 \text{ e/\AA}^3$

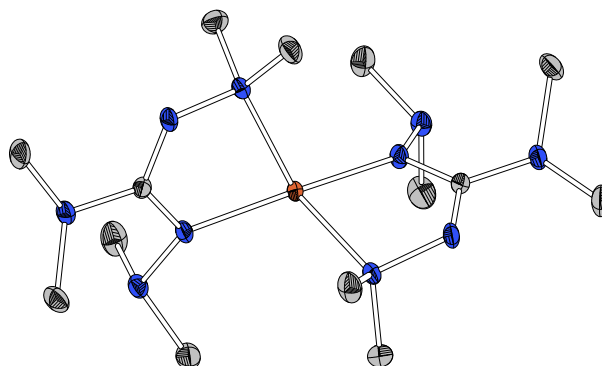
120 Parameter

 $Goof (I^2) = 1.093$ **Anmerkung**

Die Kristalle wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von Tobias Hensel^[349] durch Lagerung einer toluolischen Lösung des Komplexes bei -26°C erhalten. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Komplex-Molekül.

Fractionelle Atomkoordinaten (x, y, z) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (U_{eq})

	$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$		$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
Mn1	10.000	0.29344(3)	0.2500	0.00894(7)	C7	0.97551(7)	0.05771(16)	0.40416(6)	0.0181(2)
C1	1.13183(6)	0.37868(14)	0.36317(5)	0.0103(2)	N1	1.17878(6)	0.38491(13)	0.43193(5)	0.01243(19)
C2	1.25724(7)	0.49217(16)	0.43718(6)	0.0175(2)	N2	1.15649(6)	0.49370(13)	0.31397(5)	0.01202(18)
C3	1.13031(8)	0.41660(16)	0.49476(6)	0.0166(2)	N3	1.11643(6)	0.45132(12)	0.24021(5)	0.01092(18)
C4	1.10429(8)	0.62765(16)	0.20142(6)	0.0181(2)	N4	1.06650(6)	0.25735(12)	0.34984(5)	0.01060(18)
C5	1.17872(7)	0.34005(17)	0.20448(6)	0.0182(2)	N5	1.06398(6)	0.10951(12)	0.40222(5)	0.01135(18)
C6	1.11279(8)	-0.04433(16)	0.37778(7)	0.0212(2)					

Kristalldaten von [Fe(bdmg)₂] (70)*Strukturlösung und Verfeinerung: Dr. Lars Hendrik Finger***Kristalldaten**C₁₄H₃₆N₁₀Fe $a = 15.7193(15) \text{ \AA}$ $a = 90^\circ$ $V = 2080.9(3) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.278 \text{ Mg/m}^3$

Habitus: klare gelbe Blöcke

 $M = 400.38 \text{ g/mol}$ $b = 7.2818(6) \text{ \AA}$ $\beta = 97.220(3)^\circ$ $Z = 4$ $\mu = 0.744 \text{ mm}^{-1}$ $0.440 \cdot 0.180 \cdot 0.090 \text{ mm}^3$ monoklin, $C2/c$ $c = 18.3250(17) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 864$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest (BRUKER)

 $b = -20 \rightarrow 20$

15543 gemessene Refl.

 $\theta = 2.240 \rightarrow 27.180^\circ$

Absorptionskorrektur: Multiscan

 $T = 100 \text{ K}$ $k = -9 \rightarrow 9$

2320 unabhängige Refl.

 $R_{\text{int}} = 0.0407$ $Tr_{\text{min}} = 0.7360$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -23 \rightarrow 23$ 2193 Refl. mit $I > 2\sigma(I)$ $C_{(25.00^\circ)} = 100\%$ $Tr_{\text{max}} = 0.9360$ **Lösung & Verfeinerung**

2320 Reflexe

Strukturlösung mit SIR97

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0258$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0765$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.349 \text{ e/\AA}^3$

0 Restraints

Verfeinerung mit SHELXL 2014/7

 $R_1 (\text{all}) = 0.0299$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0915$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.395 \text{ e/\AA}^3$

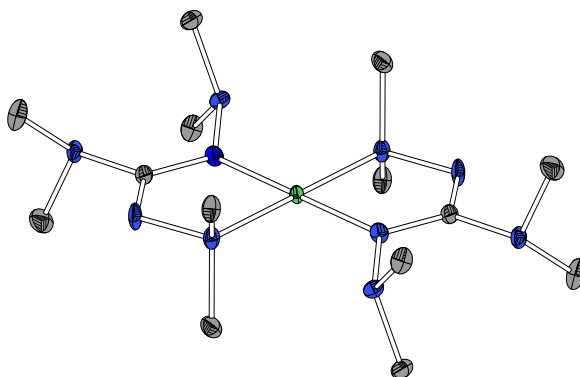
120 Parameter

 $G_{\text{ooF}} (F^2) = 1.283$ **Anmerkung**

Die Kristalle wurden im Rahmen der eigenen Bachelorarbeit^[89] unter der Leitung von KATRIN SCHLECHTER durch Lagerung einer toluolischen Lösung des Komplexes bei -30°C erhalten und werden der Vollständigkeit halber in diese Arbeit mit aufgenommen.

Fractionelle Atomkoordinaten (x, y, z) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (U_{eq})

	$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$		$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
Fe1	0.0000	0.69727(4)	0.2500	0.01168(12)	C7	0.10179(11)	0.3793(2)	0.19781(9)	0.0207(3)
C1	0.13193(9)	0.6184(2)	0.36259(8)	0.0124(3)	N1	0.17973(8)	0.61130(18)	0.43207(7)	0.0150(3)
C2	0.25844(10)	0.5033(2)	0.43863(9)	0.0206(3)	N2	0.06563(8)	0.73921(18)	0.34831(7)	0.0132(3)
C3	0.13205(11)	0.5841(2)	0.49455(8)	0.0197(3)	N3	0.06596(8)	0.89103(17)	0.39902(7)	0.0140(3)
C4	0.11388(12)	1.0417(2)	0.37170(10)	0.0246(4)	N4	0.15591(8)	0.50571(18)	0.31302(7)	0.0144(3)
C5	-0.02227(10)	0.9448(2)	0.40180(9)	0.0212(3)	N5	0.11482(8)	0.55268(18)	0.23881(7)	0.0134(3)
C6	0.17726(10)	0.6661(2)	0.20523(9)	0.0211(3)					

Kristalldaten von [Ni(bdmg)₂] (71)

Kristalldaten

$C_{14}H_{36}N_{10}Ni$	$M = 403.24 \text{ g/mol}$	monoklin, $P2_1/n$
$a = 5.9369(3) \text{ \AA}$	$b = 13.9242(7) \text{ \AA}$	$c = 12.1697(6) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 92.685(2)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 1004.92(9) \text{ \AA}^3$	$Z = 2$	
$D_{\text{calc}} = 1.333 \text{ Mg/m}^3$	$\mu = 0.985 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 436$
Habitus: rote Blöcke	$0.480 \cdot 0.120 \cdot 0.090 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (BRUKER)	$T = 100 \text{ K}$	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$\theta = -7 \rightarrow 7$	$2\theta = -17 \rightarrow 17$	$l = -15 \rightarrow 15$
12391 gemessene Refl.	2230 unabhängige Refl.	1923 Refl. mit $I > 2\sigma(I)$
$\theta = 3.352 \rightarrow 27.156^\circ$	$R_{\text{int}} = 0.0384$	$C_{(25.00^\circ)} = 99.8\%$
Absorptionskorrektur: Multiscan	$Tr_{\text{min}} = 0.6903$	$Tr_{\text{max}} = 0.7455$

Lösung & Verfeinerung

2230 Reflexe	0 Restraints	121 Parameter
Strukturlösung mit SIR2011	Verfeinerung mit SHELXL 2014/7	
$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0274$	$R_1 (\text{all}) = 0.0367$	$Goof (F^2) = 1.069$
$wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0578$	$wR_2 (\text{all}) = 0.0609$	
$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.267 \text{ e/\AA}^3$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.310 \text{ e/\AA}^3$	

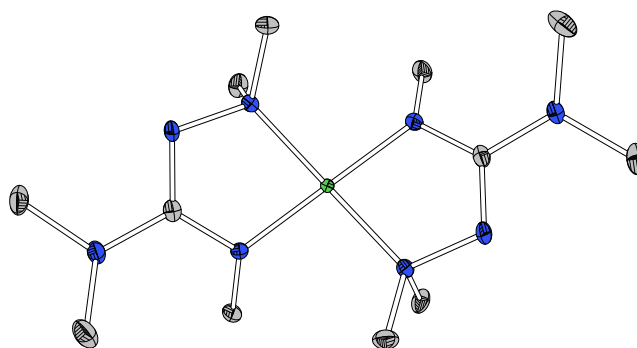
Anmerkung

Die Kristalle wurden durch langsames Einengen einer toluolischen Lösung des Komplexes im Feinvakuum erhalten. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Komplexmolekül, welches am Ni1-Atom invertiert wird.

Fractionelle Atomkoordinaten (x, y, z) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (U_{eq})

	$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$		$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
Ni1	0.5000	1.0000	0.5000	0.00804(8)	C6	0.5240(3)	1.15808(11)	0.76380(13)	0.0156(3)
C1	0.5176(2)	0.94807(11)	0.71653(12)	0.0108(3)	N1	0.4821(2)	0.94996(9)	0.83279(10)	0.0114(3)
C2	0.6884(3)	0.92945(13)	0.89942(13)	0.0194(4)	N2	0.6214(2)	0.87372(9)	0.67944(10)	0.0139(3)
C3	0.3044(3)	0.88152(12)	0.85884(13)	0.0188(4)	N3	0.6328(2)	0.88174(9)	0.55919(10)	0.0107(3)
C4	0.8761(3)	0.87257(12)	0.53733(13)	0.0145(3)	N4	0.4360(2)	1.01938(8)	0.65043(10)	0.0107(3)
C5	0.5100(3)	0.79559(11)	0.51704(12)	0.0147(3)	N5	0.3543(2)	1.10539(9)	0.69805(10)	0.0100(3)

Kristalldaten von [Ni(datg)₂] (72)



Kristalldaten

C₁₂H₃₀N₈Ni $a = 10.5473(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 1733.23(11) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.323 \text{ Mg/m}^3$

Habitus: klare rote Blöcke

 $M = 345.15 \text{ g/mol}$ $b = 10.0548(4) \text{ \AA}$ $\beta = 107.5840(10)^\circ$ $Z = 4$ $\mu = 1.127 \text{ mm}^{-1}$ $0.236 \cdot 0.165 \cdot 0.086 \text{ mm}^3$ monoklin, $P2_1/c$ $c = 17.1444(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 744$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (BRUKER)

 $\theta = -13 \rightarrow 12$

41143 gemessene Refl.

 $\theta = 2.378 \rightarrow 27.178^\circ$

Absorptionskorrektur: Multiscan

 $T = 100 \text{ K}$ $k = -12 \rightarrow 12$

3843 unabhängige Refl.

 $R_{\text{int}} = 0.0390$ $T_{\text{min}} = 0.7006$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -22 \rightarrow 22$ 3349 Refl. mit $I > 2\sigma(I)$ $C_{(25.00^\circ)} = 100\%$ $T_{\text{max}} = 0.7455$

Lösung & Verfeinerung

3843 Reflexe

Strukturlösung mit SHELXT

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0240$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0539$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.311 \text{ e/\AA}^3$

0 Restraints

Verfeinerung mit SHELXL 2014/7

 $R_1 (\text{all}) = 0.0316$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0563$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.268 \text{ e/\AA}^3$

200 Parameter

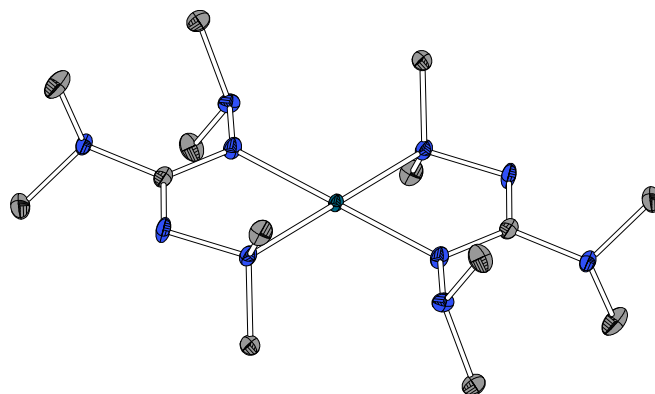
 $\text{Goodness of Fit} (F^2) = 1.073$

Anmerkung

Die Kristalle wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von Matthias Schmitt^[348] durch langsames Einengen einer *n*-Hexan-Lösung des Komplexes im Feinvakuum erhalten.

Fraktionelle Atomkoordinaten (x, y, z) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (U_{eq})

	$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$		$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
Ni1	0.65521(2)	0.24201(2)	0.69254(2)	0.00680(6)	C11	0.39638(14)	0.14074(14)	0.61090(9)	0.0157(3)
C1	0.84227(13)	0.26670(13)	0.61703(8)	0.0099(3)	C12	0.63304(15)	0.16654(15)	0.85649(8)	0.0157(3)
C2	0.82449(15)	0.35744(15)	0.48330(9)	0.0178(3)	N1	0.90063(12)	0.27940(12)	0.55441(7)	0.0123(2)
C3	1.04196(14)	0.31319(15)	0.57967(9)	0.0174(3)	N2	0.91492(11)	0.29792(11)	0.69131(7)	0.0107(2)
C4	0.90460(14)	0.12160(14)	0.78049(9)	0.0158(3)	N3	0.84459(11)	0.25186(11)	0.74875(7)	0.0095(2)
C5	0.87996(14)	0.35104(15)	0.81549(9)	0.0150(3)	N4	0.71539(11)	0.22300(11)	0.60009(7)	0.0103(2)
C6	0.66792(14)	0.12684(14)	0.53403(8)	0.0134(3)	N5	0.41445(12)	0.34158(12)	0.82594(7)	0.0142(3)
C7	0.47202(13)	0.30976(13)	0.76480(8)	0.0106(3)	N6	0.40315(11)	0.33593(12)	0.68887(7)	0.0123(2)
C8	0.27530(16)	0.38275(18)	0.79918(10)	0.0252(4)	N7	0.46815(11)	0.26828(11)	0.63492(7)	0.0099(2)
C9	0.49473(16)	0.42229(15)	0.89387(9)	0.0193(3)	N8	0.59438(11)	0.25421(11)	0.78500(7)	0.0110(2)
C10	0.44306(14)	0.35581(14)	0.56250(8)	0.0152(3)					

Kristalldaten von [Pd(bdmg)₂] (73)


Kristalldaten

 C₁₄H₃₆N₁₀Pd

 $a = 5.9082(3) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 1020.73(8) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.467 \text{ Mg/m}^3$

Habitus: klare gelbe Blöcke

 $M = 450.93 \text{ g/mol}$
 $b = 14.0038(6) \text{ \AA}$
 $\beta = 93.123(2)^\circ$
 $Z = 2$
 $\mu = 0.929 \text{ mm}^{-1}$
 $0.240 \cdot 0.130 \cdot 0.080 \text{ mm}^3$

 monoklin, $P2_1/n$
 $c = 12.3554(6) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 472$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (BRUKER)

 $\theta = -7 \rightarrow 7$

31258 gemessene Refl.

 $\theta = 2.200 \rightarrow 27.137^\circ$

Absorptionskorrektur: Multiscan

 $T = 100 \text{ K}$
 $k = -17 \rightarrow 17$

2254 unabhängige Refl.

 $R_{\text{int}} = 0.0310$
 $T_{\text{min}} = 0.6972$
 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $l = -15 \rightarrow 15$

 1981 Refl. mit $I > 2\sigma(I)$
 $C_{(25.00^\circ)} = 99.9\%$
 $T_{\text{max}} = 0.7455$

Lösung & Verfeinerung

2254 Reflexe

Strukturlösung mit SIR2011

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0161$
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0361$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.480 \text{ e/\AA}^3$

0 Restraints

Verfeinerung mit SHELXL 2014/7

 $R_1 (\text{all}) = 0.0209$
 $wR_2 (\text{all}) = 0.0377$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.319 \text{ e/\AA}^3$

121 Parameter

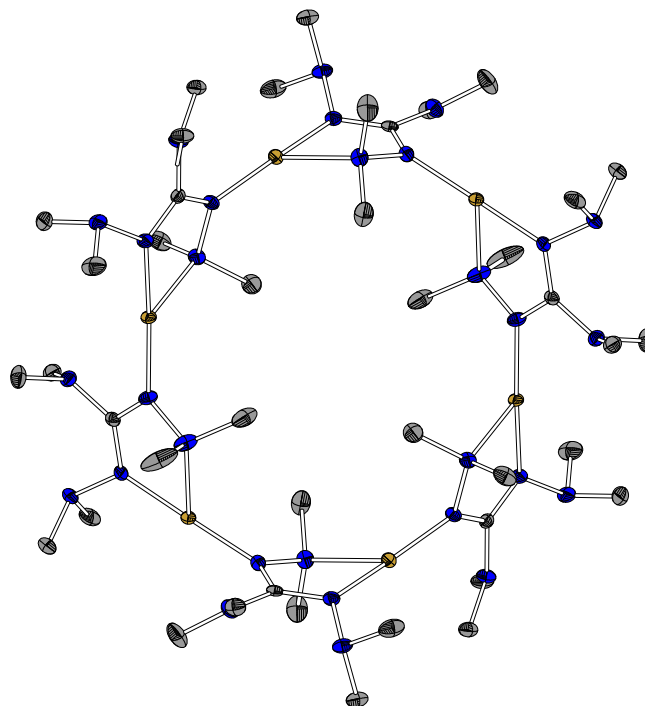
 $Goof (F^2) = 1.064$

Anmerkung

Die Kristalle wurden durch langsames Einengen einer *n*Hexan-Lösung des Komplexes im Feinvakuum erhalten. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Komplexmolekül, welches am Pd1-Atom invertiert wird.

 Fraktionelle Atomkoordinaten (x, y, z) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (U_{eq})

	$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$		$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
Pd1	0.0000	1.0000	0.5000	0.00761(5)	C6	-0.0323(2)	0.79210(10)	0.47535(11)	0.0145(3)
C1	-0.0215(2)	0.94710(10)	0.27931(11)	0.0108(3)	N1	0.01280(19)	0.94911(8)	0.16529(9)	0.0114(2)
C2	0.1939(3)	0.88257(11)	0.14020(12)	0.0190(3)	N2	0.0719(2)	1.01633(8)	0.34355(9)	0.0109(2)
C3	-0.1928(3)	0.92809(12)	0.09837(12)	0.0195(3)	N3	0.15037(19)	1.10333(8)	0.30016(9)	0.0107(2)
C4	0.3607(2)	1.09692(11)	0.24469(12)	0.0159(3)	N4	-0.1329(2)	0.87443(8)	0.31488(9)	0.0134(2)
C5	-0.0245(3)	1.15732(10)	0.23972(12)	0.0169(3)	N5	-0.14814(19)	0.87915(8)	0.43295(9)	0.0103(2)

Kristalldaten von 2 [Cu(bdmg)]₆ · Toluol (75)**Kristalldaten**C₄₉H₁₁₆N₃₀Cu₆ $a = 14.5190(7) \text{ \AA}$ $a = 105.9446(16)^\circ$ $V = 3675.2(3) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.362 \text{ Mg/m}^3$

Habitus: klare, grüne Blöcke

 $M = 1506.95 \text{ g/mol}$ $b = 14.9864(7) \text{ \AA}$ $\beta = 90.2272(16)^\circ$ $Z = 2$ $\mu = 1.758 \text{ mm}^{-1}$ $0.802 \cdot 0.218 \cdot 0.170 \text{ mm}^3$ triklin, $P\bar{1}$ $c = 18.9367(9) \text{ \AA}$ $\gamma = 110.9777(15)^\circ$ $F(000) = 1588$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest (BRUKER)

 $h = -18 \rightarrow 18$

180257 gemessene Refl.

 $\theta = 2.146 \rightarrow 27.203^\circ$

Absorptionskorrektur: Multiscan

 $T = 100 \text{ K}$ $k = -19 \rightarrow 19$

16358 unabhängige Refl.

 $R_{\text{int}} = 0.0556$ $Tr_{\text{min}} = 0.5687$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -24 \rightarrow 24$ 13834 Refl. mit $I > 2\sigma(I)$ $C_{(25.00^\circ)} = 99.9\%$ $Tr_{\text{max}} = 0.7455$ **Lösung & Verfeinerung**

16358 Reflexe

Strukturlösung mit SUPERFLIP

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0373$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0925$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.443 \text{ e/\AA}^3$

0 Restraints

Verfeinerung mit SHELXL 2014/7

 $R_1 (\text{all}) = 0.0484$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0981$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 2.264 \text{ e/\AA}^3$

804 Parameter

 $Goof (F^2) = 1.041$ **Anmerkung**

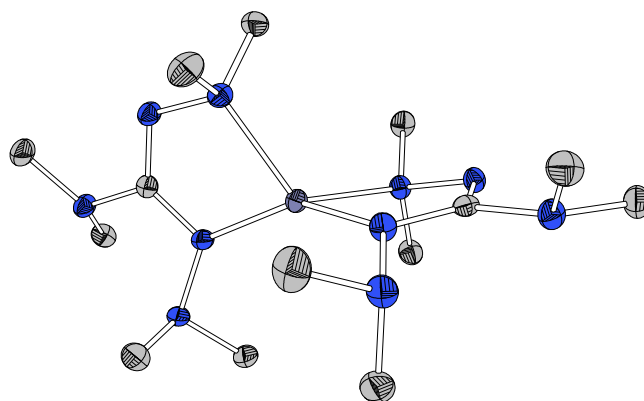
Die Kristalle wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von TOBIAS HENSEL erhalten.^[349] In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei halbe Komplex-Moleküle, sowie ein Toluol-Molekül. Die nicht zugeordneten Restelektronendichten befinden sich um jedes Kupferatom.

Fraktionelle Atomkoordinaten (x, y, z) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (U_{eq})

	$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
Cu1	0.77984(2)	1.01350(2)	0.18052(2)	0.02027(8)	C38	0.2199(2)	0.1256(2)	0.60594(15)	0.0304(7)
Cu2	0.88615(2)	0.73770(2)	0.08571(2)	0.01858(7)	C39	0.4400(2)	0.0952(3)	0.36648(16)	0.0319(7)
Cu3	1.20039(2)	0.79762(2)	-0.01594(2)	0.01834(7)	C40	0.4802(2)	0.2723(2)	0.40274(18)	0.0328(7)
Cu4	0.48491(2)	0.75575(2)	0.45015(2)	0.01912(7)	C41	0.1079(2)	-0.0362(2)	0.40419(16)	0.0277(6)
Cu5	0.36490(2)	0.43292(2)	0.26322(2)	0.01894(7)	C42	0.0612(2)	0.1043(2)	0.44941(17)	0.0286(6)
Cu6	0.25612(2)	0.17161(2)	0.36464(2)	0.01702(7)	C43	0.8162(3)	0.5316(3)	0.4175(2)	0.0512(10)
C1	0.78824(18)	1.19758(19)	0.16798(14)	0.0187(5)	C44	0.8188(3)	0.5857(3)	0.3676(2)	0.0518(10)
C2	0.8924(2)	1.3681(2)	0.24522(17)	0.0301(6)	C45	0.9054(3)	0.6616(3)	0.3635(3)	0.0574(11)
C3	0.7566(3)	1.3443(3)	0.1573(2)	0.0450(9)	C46	0.9885(4)	0.6839(3)	0.4072(3)	0.0621(12)
C4	0.8553(2)	1.1826(3)	0.33964(17)	0.0402(8)	C47	0.9875(3)	0.6324(3)	0.4571(3)	0.0604(11)
C5	0.6893(2)	1.1643(3)	0.30918(17)	0.0335(7)	C48	0.9031(3)	0.5574(3)	0.4620(2)	0.0526(10)
C6	0.7372(3)	0.9904(2)	0.01246(17)	0.0372(7)	C49	0.7243(4)	0.4498(4)	0.4205(3)	0.0787(16)
C7	0.6029(2)	1.0184(3)	0.0751(2)	0.0436(9)	N1	0.81259(18)	1.29928(17)	0.18748(14)	0.0274(5)
C8	0.72888(19)	0.79435(19)	0.13994(14)	0.0187(5)	N2	0.75967(16)	1.14885(16)	0.09575(12)	0.0195(4)
C9	0.5490(2)	0.7119(2)	0.09972(16)	0.0295(6)	N3	0.71011(17)	1.04144(17)	0.08164(13)	0.0234(5)
C10	0.6090(2)	0.8567(2)	0.20832(16)	0.0267(6)	N4	0.79435(17)	1.14978(16)	0.21654(12)	0.0211(5)
C11	0.7246(2)	0.5998(3)	0.1748(2)	0.0382(8)	N5	0.79154(18)	1.20270(18)	0.29263(13)	0.0270(5)
C12	0.6779(3)	0.5462(2)	0.0445(2)	0.0429(9)	N6	0.63235(16)	0.78123(18)	0.15431(13)	0.0242(5)
C13	0.9548(2)	0.9708(2)	0.1266(2)	0.0366(7)	N7	0.75393(16)	0.71610(17)	0.10865(13)	0.0224(5)
C14	0.9393(2)	0.9127(3)	0.23348(18)	0.0348(7)	N8	0.68417(17)	0.62074(17)	0.11347(15)	0.0281(5)
C15	1.08430(19)	0.74049(18)	0.09301(15)	0.0188(5)	N9	0.79572(15)	0.88829(17)	0.15933(12)	0.0198(4)
C16	1.1245(2)	0.7776(2)	0.22750(16)	0.0284(6)	N10	0.89719(16)	0.89143(17)	0.15789(13)	0.0227(5)
C17	1.0052(2)	0.6165(2)	0.15448(19)	0.0343(7)	N11	1.05644(17)	0.72086(17)	0.15977(13)	0.0234(5)
C18	0.9803(3)	0.6340(3)	-0.0698(2)	0.0626(14)	N12	1.00893(16)	0.73912(17)	0.05166(12)	0.0220(5)
C19	0.9913(2)	0.8041(4)	-0.0461(2)	0.0512(11)	N13	1.02958(17)	0.7371(2)	-0.02354(13)	0.0306(6)
C20	1.2543(2)	0.6463(2)	0.06018(18)	0.0334(7)	N14	1.17512(16)	0.76030(17)	0.07205(13)	0.0211(5)
C21	1.3330(2)	0.8140(3)	0.13653(18)	0.0341(7)	N15	1.23912(18)	0.73055(19)	0.11182(14)	0.0263(5)
C22	0.3342(2)	0.6162(2)	0.33895(14)	0.0211(5)	N16	0.24567(19)	0.5763(2)	0.29346(15)	0.0373(6)
C23	0.1523(2)	0.5656(2)	0.3228(2)	0.0363(7)	N17	0.35556(16)	0.69737(17)	0.39720(13)	0.0216(5)
C24	0.2407(3)	0.5336(3)	0.21540(18)	0.0417(8)	N18	0.29111(18)	0.75233(18)	0.39818(14)	0.0276(5)
C25	0.5122(3)	0.5599(3)	0.4047(2)	0.0482(10)	N19	0.39613(16)	0.56765(16)	0.32070(13)	0.0227(5)
C26	0.5664(3)	0.6389(3)	0.3107(2)	0.0539(11)	N20	0.49377(17)	0.62199(18)	0.36249(14)	0.0282(5)
C27	0.2747(3)	0.7891(3)	0.47421(19)	0.0411(8)	N21	0.32935(16)	0.13800(16)	0.20266(13)	0.0210(5)
C28	0.3401(3)	0.8343(3)	0.3684(2)	0.0433(8)	N22	0.36455(15)	0.30684(16)	0.20721(11)	0.0176(4)
C29	0.32094(17)	0.22948(18)	0.23306(13)	0.0154(5)	N23	0.38586(16)	0.27979(16)	0.13118(12)	0.0197(4)
C30	0.2534(2)	0.0456(2)	0.20578(15)	0.0240(6)	N24	0.26658(16)	0.23559(16)	0.29025(12)	0.0175(4)
C31	0.4209(2)	0.1319(2)	0.17584(15)	0.0226(5)	N25	0.23471(16)	0.31983(16)	0.30246(12)	0.0204(5)
C32	0.3050(2)	0.2792(2)	0.08491(15)	0.0279(6)	N26	0.29211(18)	0.1075(2)	0.55775(13)	0.0283(5)
C33	0.4791(2)	0.3554(2)	0.12517(17)	0.0315(7)	N27	0.39960(16)	0.17458(17)	0.48016(12)	0.0194(4)
C34	0.1344(2)	0.2804(3)	0.2631(2)	0.0388(8)	N28	0.40743(16)	0.17592(17)	0.40377(12)	0.0210(5)
C35	0.2327(3)	0.3619(2)	0.38136(17)	0.0367(8)	N29	0.22857(15)	0.12527(16)	0.44869(12)	0.0190(4)
C36	0.30448(19)	0.13574(19)	0.49392(14)	0.0186(5)	N30	0.13224(16)	0.06010(16)	0.45974(12)	0.0202(5)
C37	0.3584(2)	0.0682(2)	0.58440(17)	0.0323(7)					

Kristalldaten von [Zn(bdmg)₂] (76)

Strukturlösung und Verfeinerung: Dr. Lars Hendrik Finger


Kristalldaten

C₁₄H₃₆N₁₀Zn

$a = 8.3045(5) \text{ \AA}$

$\alpha = 81.740(3)^\circ$

$V = 1050.77(11) \text{ \AA}^3$

$D_{\text{calc}} = 1.296 \text{ Mg/m}^3$

Habitus: farblose Blöcke

$M = 409.90 \text{ g/mol}$

$b = 8.86181(5) \text{ \AA}$

$\beta = 88.668(3)^\circ$

$Z = 2$

$\mu = 1.188 \text{ mm}^{-1}$

$0.330 \cdot 0.260 \cdot 0.220 \text{ mm}^3$

triklin, $P\bar{1}$

$c = 14.8574(9) \text{ \AA}$

$\gamma = 87.052(3)^\circ$

$F(000) = 440$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (BRUKER)

$\theta = -10 \rightarrow 10$

23480 gemessene Refl.

$\theta = 2.460 \rightarrow 27.960^\circ$

Absorptionskorrektur: Multiscan

$T = 100 \text{ K}$

$\kappa = -11 \rightarrow 11$

4903 unabhängige Refl.

$R_{\text{int}} = 0.0380$

$Tr_{\text{min}} = 0.8688$

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

$l = -19 \rightarrow 19$

4408 Refl. mit $I > 2\sigma(I)$

$C_{(25.00^\circ)} = 99.8\%$

$Tr_{\text{max}} = 1.0000$

Lösung & Verfeinerung

4903 Reflexe

Strukturlösung mit SIR97

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0286$

$wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0632$

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.463 \text{ e/\AA}^3$

0 Restraints

Verfeinerung mit SHELXL 2014/7

$R_1 (\text{all}) = 0.0356$

$wR_2 (\text{all}) = 0.0665$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.342 \text{ e/\AA}^3$

238 Parameter

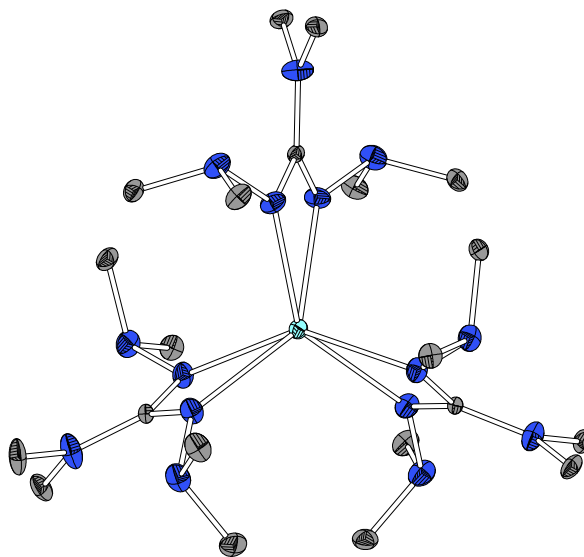
$Goof (F^2) = 1.090$

Anmerkung

Die Kristalle wurden im Rahmen der eigenen Bachelorarbeit^[89] unter der Leitung von KATRIN SCHLECHTER durch Eindampfen einer *n*Hexan-Lösung des Komplexes im Feinvakuum erhalten und werden der Vollständigkeit halber in diese Arbeit mit aufgenommen.

Fractionelle Atomkoordinaten (x, y, z) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (U_{eq})

	$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
Zn1	0.27679(2)	0.66172(2)	0.74063(1)	0.01415(6)	C13	0.3759(2)	0.8771(2)	0.92093(12)	0.0246(4)
C1	0.48129(19)	0.44212(18)	0.67046(10)	0.0145(3)	C14	0.2964(3)	0.6156(2)	0.97247(12)	0.0283(4)
C2	0.6936(2)	0.4620(2)	0.55394(11)	0.0201(3)	N1	0.62071(17)	0.37450(16)	0.63518(9)	0.0179(3)
C3	0.6203(2)	0.2073(2)	0.62951(13)	0.0252(4)	N2	0.35577(17)	0.35415(16)	0.68222(9)	0.0173(3)
C4	0.0774(2)	0.4069(2)	0.67653(12)	0.0217(3)	N3	0.22112(17)	0.42839(16)	0.72903(9)	0.0163(3)
C5	0.2055(2)	0.3352(2)	0.82012(12)	0.0251(4)	N4	0.48252(16)	0.58970(15)	0.69202(9)	0.0159(3)
C6	0.6258(2)	0.81858(19)	0.67951(12)	0.0213(3)	N5	0.64063(16)	0.64850(16)	0.69860(9)	0.0161(3)
C7	0.7031(2)	0.5966(2)	0.78918(11)	0.0214(3)	N6	−0.03313(17)	0.93559(16)	0.87860(9)	0.0171(3)
C8	0.05744(19)	0.86305(18)	0.81491(10)	0.0141(3)	N7	0.01472(16)	0.90289(16)	0.72955(9)	0.0152(3)
C9	−0.1495(2)	1.0614(2)	0.84494(12)	0.0212(3)	N8	0.13139(16)	0.84111(16)	0.66571(9)	0.0153(3)
C10	−0.0962(2)	0.8357(2)	0.95857(11)	0.0210(3)	N9	0.18149(17)	0.75941(16)	0.84158(9)	0.0166(3)
C11	0.2294(2)	0.9736(2)	0.62698(12)	0.0204(3)	N10	0.24340(17)	0.77128(17)	0.93011(9)	0.0190(3)
C12	0.0323(2)	0.7990(2)	0.59275(11)	0.0198(3)					

Kristalldaten von $[\text{Y}(\text{bdmg})_3] \cdot \text{Toluol}$ (78)

Kristalldaten
 $\text{C}_{28}\text{H}_{62}\text{N}_{15}\text{Y}$
 $a = 9.8731(5) \text{ \AA}$
 $a = 90^\circ$
 $V = 3796.6(3) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.221 \text{ Mg/m}^3$

Habitus: farblose Blöcke

 $M = 697.83 \text{ g/mol}$
 $b = 30.1367(15) \text{ \AA}$
 $\beta = 102.575(2)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 1.576 \text{ mm}^{-1}$
 $0.390 \cdot 0.350 \cdot 0.180 \text{ mm}^3$

 monoklin, $P2_1/c$
 $c = 13.0733(7) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 1496$
Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (BRUKER)

 $\theta = -13 \rightarrow 13$

127320 gemessene Refl.

 $\theta = 2.113 \rightarrow 29.142^\circ$

Absorptionskorrektur: Multiscan

 $T = 100 \text{ K}$
 $k = -41 \rightarrow 40$

10200 unabhängige Refl.

 $R_{\text{int}} = 0.0561$
 $T_{\text{min}} = 0.6205$
 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $l = -17 \rightarrow 17$

 8546 Refl. mit $I > 2\sigma(I)$
 $C_{(25.00^\circ)} = 100\%$
 $T_{\text{max}} = 0.7458$
Lösung & Verfeinerung

10200 Reflexe

Strukturlösung mit SIR2011

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0222$
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0565$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.803 \text{ e/\AA}^3$

0 Restraints

Verfeinerung mit SHELXL 2014/7

 $R_1 (\text{all}) = 0.0240$
 $wR_2 (\text{all}) = 0.0571$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.493 \text{ e/\AA}^3$

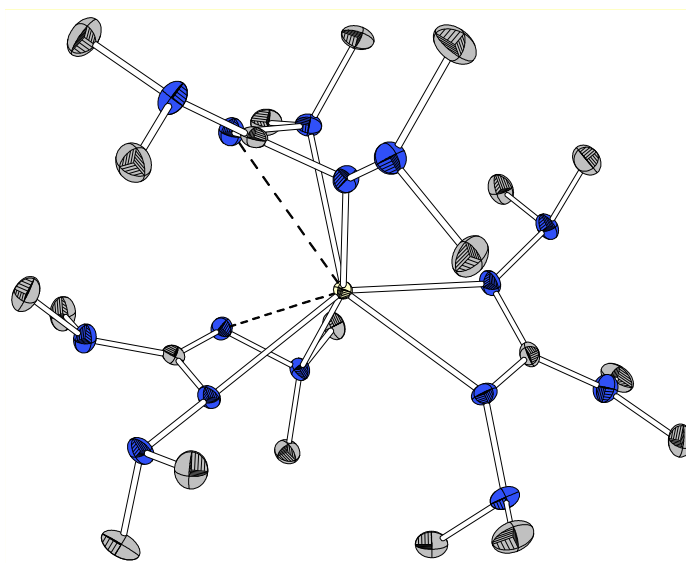
416 Parameter

 $\text{Goof} (F^2) = 1.093$
Anmerkung

Die Kristalle wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von TOBIAS HENSEL^[349] durch langsames Einengen einer toluolischen Lösung des Komplexes im Feinvakuum erhalten. In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Komplex- und ein Toluol-Molekül.

Fraktionelle Atomkoordinaten (x, y, z) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (U_{eq})

	$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
Y1	0.22667(2)	0.63507(2)	0.47205(2)	0.01059(5)	C22	0.70659(18)	0.91368(6)	0.51670(14)	0.0224(3)
C1	0.23037(16)	0.58489(5)	0.28701(12)	0.0145(3)	C23	0.6570(2)	0.87624(7)	0.55825(16)	0.0303(4)
C2	0.57751(17)	0.61988(6)	0.35182(14)	0.0232(4)	C24	0.6752(2)	0.83457(7)	0.5191(2)	0.0402(5)
C3	0.40526(19)	0.66677(6)	0.24696(14)	0.0239(4)	C25	0.7422(2)	0.82987(8)	0.4374(2)	0.0449(6)
C4	0.3506(2)	0.54159(7)	0.17364(15)	0.0284(4)	C26	0.7926(2)	0.86715(8)	0.39475(17)	0.0385(5)
C5	0.1017(2)	0.55849(8)	0.11553(14)	0.0346(5)	C27	0.77479(19)	0.90851(7)	0.43484(15)	0.0283(4)
C6	0.0650(2)	0.51732(6)	0.38689(16)	0.0318(4)	C28	0.6856(2)	0.95911(7)	0.55899(16)	0.0332(4)
C7	-0.11205(18)	0.56957(7)	0.31789(16)	0.0288(4)	N1	0.22789(15)	0.56255(5)	0.19593(11)	0.0223(3)
C8	0.22649(16)	0.59819(5)	0.67360(12)	0.0137(3)	N2	0.34202(13)	0.60638(4)	0.34277(10)	0.0149(3)
C9	0.03403(18)	0.68387(6)	0.67255(13)	0.0211(3)	N3	0.44035(14)	0.62128(5)	0.28243(11)	0.0169(3)
C10	-0.12376(17)	0.62578(6)	0.60222(14)	0.0226(4)	N4	0.12063(13)	0.58815(4)	0.33253(10)	0.0158(3)
C11	0.11317(19)	0.56889(6)	0.81102(14)	0.0246(4)	N5	0.02177(14)	0.55208(5)	0.30925(11)	0.0188(3)
C12	0.36516(19)	0.58188(6)	0.84973(13)	0.0234(4)	N6	0.23394(14)	0.58377(5)	0.77353(10)	0.0181(3)
C13	0.3867(2)	0.52265(6)	0.58647(15)	0.0260(4)	N7	0.33372(13)	0.59617(4)	0.62463(10)	0.0147(3)
C14	0.56690(17)	0.57512(6)	0.65007(15)	0.0254(4)	N8	0.42957(14)	0.55988(5)	0.65758(11)	0.0178(3)
C15	0.22133(16)	0.72978(5)	0.45715(12)	0.0143(3)	N9	0.11374(13)	0.61666(4)	0.61122(10)	0.0139(3)
C16	0.02983(18)	0.70601(6)	0.23588(13)	0.0224(3)	N10	0.01378(14)	0.63591(4)	0.66471(10)	0.0157(3)
C17	-0.12761(17)	0.70634(6)	0.35079(15)	0.0247(4)	N11	0.21637(14)	0.77493(5)	0.45326(11)	0.0190(3)
C18	0.09272(18)	0.79949(6)	0.46117(14)	0.0218(3)	N12	0.33600(13)	0.70610(4)	0.49938(10)	0.0147(3)
C19	0.33460(18)	0.80157(6)	0.44216(14)	0.0219(3)	N13	0.43853(14)	0.72907(4)	0.57758(11)	0.0171(3)
C20	0.41226(19)	0.71948(6)	0.68133(13)	0.0234(4)	N14	0.11175(13)	0.70315(4)	0.41979(10)	0.0146(3)
C21	0.57385(17)	0.71194(6)	0.57033(15)	0.0248(4)	N15	0.00640(13)	0.72192(5)	0.33636(11)	0.0166(3)

Kristalldaten von [Ce(bdmg)₃] (81)

Kristalldaten
 $C_{21}H_{54}N_{15}Ce$
 $a = 11.3772(6) \text{ \AA}$
 $a = 90^\circ$
 $V = 3233.1(3) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.350 \text{ Mg/m}^3$

Habitus: klare, gelbe Blöcke

 $M = 656.91 \text{ g/mol}$
 $b = 19.3887(9) \text{ \AA}$
 $\beta = 99.056(2)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 1.444 \text{ mm}^{-1}$
 $0.802 \cdot 0.218 \cdot 0.170 \text{ mm}^3$

 monoklin, $P2_1/n$
 $c = 14.8415(7) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 1372$
Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (BRUKER)

 $\theta = -14 \rightarrow 14$

67006 gemessene Refl.

 $\theta = 2.103 \rightarrow 26.795^\circ$

Absorptionskorrektur: Multiscan

 $T = 100 \text{ K}$
 $\kappa = -24 \rightarrow 24$

6899 unabhängige Refl.

 $R_{\text{int}} = 0.0207$
 $Tr_{\text{min}} = 0.6617$
 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $l = -18 \rightarrow 18$

 6591 Refl. mit $I > 2\sigma(I)$
 $C_{(25.00^\circ)} = 99.9\%$
 $Tr_{\text{max}} = 0.7454$
Lösung & Verfeinerung

6899 Reflexe

Strukturlösung mit SHELXT

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0147$
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0404$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.571 \text{ e/\AA}^3$

0 Restraints

Verfeinerung mit SHELXL 2014/7

 $R_1 (\text{all}) = 0.0159$
 $wR_2 (\text{all}) = 0.0411$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.299 \text{ e/\AA}^3$

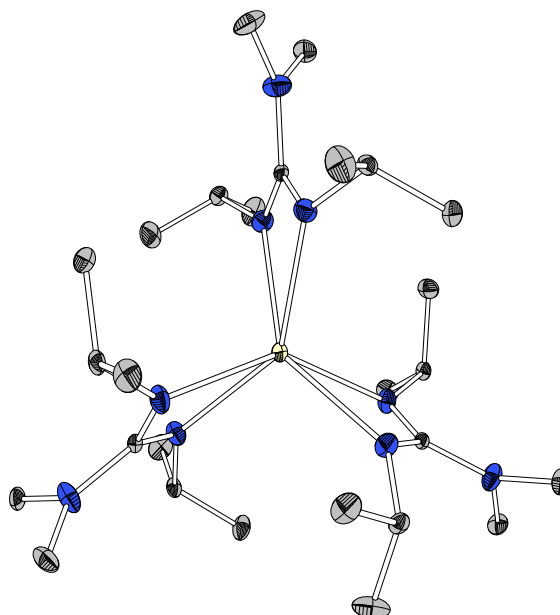
352 Parameter

 $Goof (F^2) = 1.100$
Anmerkung

Die Kristalle wurden durch Lagerung einer gesättigten *n*Hexan-Lösung des Komplexes bei -24°C erhalten. Zwei Liganden koordinieren über ihre äußeren Stickstoffatome zu einem fünfgliedrigen Zyklus und ein Ligand über seine inneren Stickstoffatome in Form eines viergliedrigen Zyklus. Bei den beiden über die äußeren Stickstoffatome koordinierenden Liganden lässt sich eine zusätzliche Koordination des Imin-Stickstoffes zum Ceratom diskutieren, was eine Aufweitung der Koordinationszahl von 6 auf 8 zur Folge hätte.

Fraktionelle Atomkoordinaten (x, y, z) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (U_{eq})

	$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
Ce1	0.40980(2)	0.63682(2)	0.75975(2)	0.00822(3)	C19	0.44804(14)	0.85477(7)	0.68525(10)	0.0225(3)
C1	0.27118(11)	0.62761(6)	0.90784(9)	0.0119(2)	C20	0.68333(13)	0.59291(7)	0.60637(9)	0.0215(3)
C2	0.06558(12)	0.58576(7)	0.87035(10)	0.0220(3)	C21	0.73583(12)	0.54059(7)	0.75385(10)	0.0212(3)
C3	0.19154(13)	0.54512(7)	1.00760(10)	0.0232(3)	N1	0.17226(9)	0.59799(6)	0.93683(8)	0.0157(2)
C4	0.49059(12)	0.69001(7)	1.00558(9)	0.0179(3)	N2	0.37465(9)	0.59470(5)	0.93529(7)	0.0139(2)
C5	0.58114(11)	0.58973(7)	0.95241(9)	0.0176(3)	N3	0.48087(10)	0.63794(5)	0.93311(7)	0.0122(2)
C6	0.16091(13)	0.76903(7)	0.92445(10)	0.0231(3)	N4	0.26557(9)	0.68395(5)	0.85472(7)	0.0113(2)
C7	0.15134(12)	0.76410(7)	0.76294(9)	0.0181(3)	N5	0.15599(9)	0.72337(5)	0.84574(7)	0.0132(2)
C8	0.21814(11)	0.57399(6)	0.63275(8)	0.0117(2)	N6	0.09851(9)	0.56912(5)	0.59719(7)	0.0146(2)
C9	0.02470(12)	0.63059(7)	0.57937(10)	0.0176(3)	N7	0.25510(9)	0.52860(5)	0.70005(7)	0.0143(2)
C10	0.03266(12)	0.50914(7)	0.62064(10)	0.0220(3)	N8	0.38274(9)	0.51062(5)	0.71056(7)	0.0134(2)
C11	0.40845(13)	0.47507(7)	0.62803(9)	0.0199(3)	N9	0.29290(9)	0.62085(6)	0.60611(7)	0.0116(2)
C12	0.39912(13)	0.46159(7)	0.78749(10)	0.0196(3)	N10	0.25352(10)	0.65404(6)	0.51871(7)	0.0132(2)
C13	0.29036(14)	0.61161(8)	0.44680(9)	0.0235(3)	N11	0.73661(10)	0.74583(6)	0.72650(8)	0.0196(2)
C14	0.31164(12)	0.72092(7)	0.52157(9)	0.0197(3)	N12	0.52528(9)	0.74337(5)	0.72107(7)	0.0131(2)
C15	0.63140(11)	0.71166(6)	0.72807(8)	0.0128(2)	N13	0.53419(10)	0.81545(5)	0.74766(7)	0.0153(2)
C16	0.74470(14)	0.80851(8)	0.67457(10)	0.0265(3)	N14	0.62435(10)	0.64292(5)	0.73760(8)	0.0139(2)
C17	0.84744(12)	0.72085(8)	0.77765(10)	0.0262(3)	N15	0.71854(9)	0.60517(6)	0.70398(7)	0.0158(2)
C18	0.51165(12)	0.82159(7)	0.84124(9)	0.0198(3)					

Kristalldaten von [Ce(bidmg)₃] (82)**Kristalldaten**C₂₇H₆₀N₉Ce $a = 18.8556(8) \text{ \AA}$ $a = 90^\circ$ $V = 6955.1(5) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.243 \text{ Mg/m}^3$

Habitus: klare, gelbe Blöcke

 $M = 650.96 \text{ g/mol}$ $b = 12.7367(5) \text{ \AA}$ $\beta = 92.4770(10)^\circ$ $Z = 8$ $\mu = 1.337 \text{ mm}^{-1}$ $0.379 \cdot 0.228 \cdot 0.162 \text{ mm}^3$ monoklin, $C2/c$ $c = 28.9874(11) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 2744$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest (BRUKER)

 $\theta = -28 \rightarrow 27$

81077 gemessene Refl.

 $\theta = 2.162 \rightarrow 32.674^\circ$

Absorptionskorrektur: Multiscan

 $T = 100 \text{ K}$ $\kappa = -19 \rightarrow 19$

12769 unabhängige Refl.

 $R_{\text{int}} = 0.0399$ $T_{\text{min}} = 0.6706$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -43 \rightarrow 43$ 10678 Refl. mit $I > 2\sigma(I)$ $C_{(25.00^\circ)} = 99.9\%$ $T_{\text{max}} = 0.7464$ **Lösung & Verfeinerung**

12769 Reflexe

Strukturlösung mit SHELXT

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0276$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0477$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -1.248 \text{ e/\AA}^3$

0 Restraints

Verfeinerung mit SHELXL 2014/7

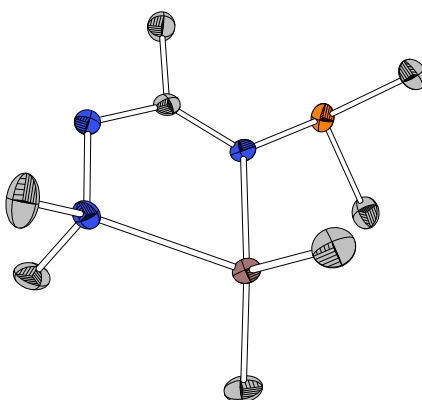
 $R_1 (\text{all}) = 0.0404$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0504$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.577 \text{ e/\AA}^3$

352 Parameter

 $\text{Goof} (F^2) = 1.077$ **Anmerkung**Die Kristalle wurden durch Lagerung einer gesättigten toluolischen Lösung des Komplexes bei -26°C erhalten.

Fraktionelle Atomkoordinaten (x, y, z) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (U_{eq})

	$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
Ce1	0.33081(2)	0.45373(2)	0.37234(2)	0.01119(2)	C19	0.20305(7)	0.48260(11)	0.31244(5)	0.0148(3)
C1	0.38020(7)	0.24048(10)	0.39643(5)	0.0131(2)	C20	0.26950(8)	0.39653(12)	0.25218(5)	0.0181(3)
C2	0.49349(7)	0.29106(11)	0.36515(5)	0.0162(3)	C21	0.31818(11)	0.45271(15)	0.21959(6)	0.0341(4)
C3	0.51202(9)	0.28998(15)	0.31452(6)	0.0276(4)	C22	0.29754(10)	0.28678(13)	0.26293(6)	0.0284(4)
C4	0.53043(8)	0.38212(13)	0.39053(6)	0.0268(3)	C23	0.15577(8)	0.58227(12)	0.37599(5)	0.0192(3)
C5	0.25993(8)	0.21100(11)	0.42204(5)	0.0173(3)	C24	0.12536(9)	0.54252(14)	0.42073(6)	0.0269(3)
C6	0.23336(10)	0.14386(17)	0.38156(7)	0.0384(5)	C25	0.19502(9)	0.68591(13)	0.38463(7)	0.0286(4)
C7	0.20080(9)	0.28042(13)	0.43858(7)	0.0288(4)	C26	0.07413(8)	0.44367(14)	0.30443(6)	0.0275(3)
C8	0.42949(9)	0.06591(11)	0.37821(6)	0.0224(3)	C27	0.13216(9)	0.52620(12)	0.24012(6)	0.0243(3)
C9	0.39760(9)	0.10393(12)	0.45746(5)	0.0219(3)	N1	0.31860(6)	0.27962(9)	0.40988(4)	0.0142(2)
C10	0.40141(7)	0.63554(11)	0.41621(5)	0.0148(3)	N2	0.41652(6)	0.30155(9)	0.36857(4)	0.0144(2)
C11	0.36748(8)	0.56068(11)	0.48945(5)	0.0175(3)	N3	0.40625(7)	0.14243(9)	0.41121(4)	0.0166(2)
C12	0.29622(10)	0.57273(16)	0.51173(6)	0.0312(4)	N4	0.35920(6)	0.57121(9)	0.43921(4)	0.0148(2)
C13	0.39969(9)	0.45359(13)	0.50146(6)	0.0257(3)	N5	0.41253(7)	0.60935(9)	0.37267(4)	0.0161(2)
C14	0.43493(8)	0.68619(12)	0.33867(5)	0.0210(3)	N6	0.43091(7)	0.72603(10)	0.43648(5)	0.0215(3)
C15	0.37468(11)	0.70579(15)	0.30303(7)	0.0359(4)	N7	0.20477(6)	0.50507(10)	0.35764(4)	0.0159(2)
C16	0.50065(11)	0.64628(16)	0.31534(7)	0.0379(5)	N8	0.26490(6)	0.45718(10)	0.29497(4)	0.0154(2)
C17	0.50463(9)	0.75300(14)	0.43241(7)	0.0307(4)	N9	0.13916(7)	0.48323(11)	0.28607(4)	0.0204(3)
C18	0.39131(12)	0.79113(13)	0.46681(7)	0.0369(5)					

Kristalldaten von $[\text{InMe}_2(\text{dmdpa})]$ (83)

Kristalldaten

 $\text{C}_8\text{H}_{21}\text{N}_3\text{PIn}$ $a = 11.5453(7) \text{ \AA}$ $a = 90^\circ$ $V = 1310.10(13) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.547 \text{ Mg/m}^3$

Habitus: farblose Blöcke

 $M = 305.07 \text{ g/mol}$ $b = 8.9367(5) \text{ \AA}$ $\beta = 104.737(2)^\circ$ $Z = 4$ $\mu = 1.894 \text{ mm}^{-1}$ $0.286 \cdot 0.285 \cdot 0.070 \text{ mm}^3$ monoklin, $P2_1/n$ $c = 13.1295(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 616$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (BRUKER)

 $\theta = -14 \rightarrow 13$

16258 gemessene Refl.

 $\theta = 2.100 \rightarrow 26.790^\circ$

Absorptionskorrektur: Multiscan

 $T = 100 \text{ K}$ $\kappa = -11 \rightarrow 10$

2789 unabhängige Refl.

 $R_{\text{int}} = 0.1322$ $Tr_{\text{min}} = 0.6285$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -16 \rightarrow 16$ 1863 Refl. mit $I > 2\sigma(I)$ $C_{(25.00^\circ)} = 100\%$ $Tr_{\text{max}} = 0.7454$

Lösung & Verfeinerung

2789 Reflexe

Strukturlösung mit SHELXT

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0404$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0530$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.674 \text{ e/\AA}^3$

0 Restraints

Verfeinerung mit SHELXL 2014/7

 $R_1 (\text{all}) = 0.0891$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0615$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.637 \text{ e/\AA}^3$

125 Parameter

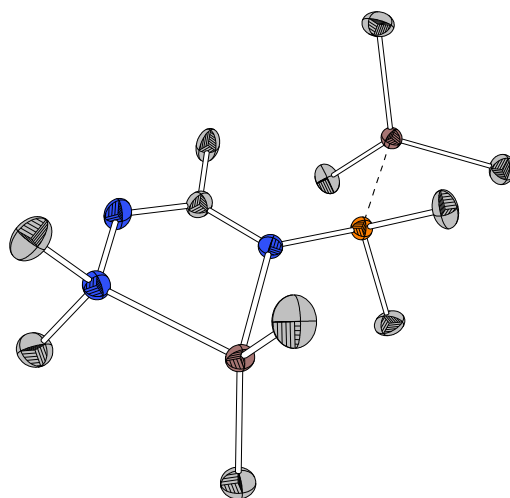
 $Goof (I^2) = 0.988$

Anmerkung

Die Kristalle wurden durch langsames Einengen einer *n*Hexan-Lösung des Komplexes im Feinvakuum erhalten. Die Intensitäten der gemessenen Reflexe war im Allgemeinen sehr gering, eine Streuung wurde nur geringfügig beobachtet. Daraus resultiert u. a. ein recht hoher Fehlerwert für die Integration (vgl. R_{int}).

Fraktionelle Atomkoordinaten (x, y, z) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (U_{eq})

	$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$		$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
In1	0.75861(2)	0.73964(3)	0.49608(3)	0.01264(9)	C7	0.5965(4)	0.8597(5)	0.4260(4)	0.0227(12)
C1	0.7629(4)	0.4100(5)	0.4827(3)	0.0134(10)	C8	0.9257(4)	0.8272(5)	0.5887(4)	0.0212(11)
C2	0.7636(4)	0.2455(5)	0.5112(3)	0.0224(10)	N1	0.8036(3)	0.4334(4)	0.3993(3)	0.0158(9)
C3	0.7055(4)	0.6043(5)	0.2683(3)	0.0233(12)	N2	0.8001(3)	0.5916(4)	0.3681(3)	0.0145(8)
C4	0.9191(4)	0.6231(6)	0.3493(4)	0.0264(13)	N3	0.7256(3)	0.5139(4)	0.5415(3)	0.0123(8)
C5	0.5711(4)	0.6162(5)	0.6503(4)	0.0249(13)	P1	0.67580(11)	0.46317(13)	0.64915(10)	0.0168(3)
C6	0.7994(4)	0.5257(5)	0.7575(3)	0.0219(11)					

Kristalldaten von [InMe₃{InMe₂(dmdpa)}] (84)

Kristalldaten

$C_{11}H_{32}N_3PIn_2$
 $a = 21.2967(11) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 1845.12(14) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.681 \text{ Mg/m}^3$
 Habitus: klare gelbe Blöcke

$M = 467.00 \text{ g/mol}$
 $b = 11.6356(5) \text{ \AA}$
 $\beta = 90^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 2.574 \text{ mm}^{-1}$
 $0.212 \cdot 0.194 \cdot 0.165 \text{ mm}^3$

orthorhombisch, $Pnma$
 $c = 7.4460(3) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 928$

Datensammlung

Diffraktometer: StadiVari (STOE)
 $\theta = -33 \rightarrow 33$
 22923 gemessene Refl.
 $\theta = 2.593 \rightarrow 34.652^\circ$
 Absorptionskorrektur: Multiscan

$T = 100 \text{ K}$
 $k = -17 \rightarrow 18$
 3923 unabhängige Refl.
 $R_{\text{int}} = 0.0480$
 $T_{\text{min}} = 0.2569$

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $l = -11 \rightarrow 7$
 2848 Refl. mit $I > 2\sigma(I)$
 $C_{(25.00^\circ)} = 99.8\%$
 $T_{\text{max}} = 0.6867$

Lösung & Verfeinerung

3923 Reflexe
 Lösung mit SHELXT
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0295$
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0647$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -1.454 \text{ e/\AA}^3$

1 Restrain
 Verfeinerung mit SHELXL 2014/7
 $R_1 (\text{all}) = 0.0462$
 $wR_2 (\text{all}) = 0.0682$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.984 \text{ e/\AA}^3$

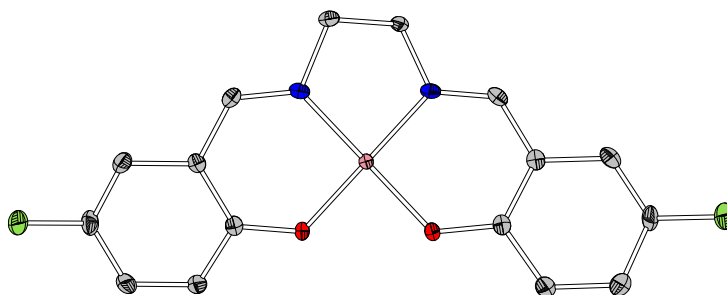
97 Parameter
 $GoodF (F^2) = 0.909$

Anmerkung

Die Kristalle wurden durch Sublimation im Feinvakuum bei 40 °C erhalten. In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein halbes Komplexmolekül, die Symmetrieachse verläuft entlang des Lingandenrückgrats.

Fractionelle Atomkoordinaten (x, y, z) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (U_{eq})

	x / Å	y / Å	z / Å	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$		x / Å	y / Å	z / Å	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
In1	0.78007(2)	0.7500	0.25710(3)	0.01528(6)	C6	0.53351(13)	0.5861(2)	0.7721(4)	0.0301(6)
In2	0.52567(2)	0.7500	0.63054(3)	0.01664(6)	C7	0.45607(19)	0.7500	0.4126(5)	0.0308(8)
C1	0.72840(16)	0.7500	0.6302(4)	0.0190(6)	N1	0.78727(14)	0.7500	0.6758(3)	0.0228(6)
C2	0.68495(17)	0.7500	0.7904(4)	0.0281(8)	N2	0.83090(12)	0.7500	0.5253(3)	0.0167(5)
C3	0.87035(13)	0.6465(2)	0.5478(3)	0.0281(5)	N3	0.70474(12)	0.7500	0.4595(3)	0.0151(5)
C4	0.61883(12)	0.6292(2)	0.2607(3)	0.0256(5)	P1	0.62763(4)	0.7500	0.41296(10)	0.01491(15)
C5	0.79076(13)	0.5810(2)	0.1433(3)	0.0269(5)					

Kristalldaten von [Co(*p*-F-salen)] (88)

Kristalldaten

C₁₆H₁₂F₂N₂O₂Co $a = 14.0260(6) \text{ \AA}$ $a = 90^\circ$ $V = 1391.18(11) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.725 \text{ Mg/m}^3$

Habitus: dunkle, violette Nadeln

 $M = 361.21 \text{ g/mol}$ $b = 6.5845(3) \text{ \AA}$ $\beta = 108.397(2)^\circ$ $Z = 4$ $\mu = 1.268 \text{ mm}^{-1}$ $0.300 \cdot 0.050 \cdot 0.020 \text{ mm}^3$ monoklin, $P2_1/c$ $c = 15.8748(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 732$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (BRUKER)

 $\theta = -17 \rightarrow 17$

40622 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.704 \rightarrow 27.137^\circ$

Absorptionskorrektur: Multiscan

 $T = 100 \text{ K}$ $k = -8 \rightarrow 8$

3077 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0692$ $T_{\text{rmin}} = 0.6843$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -20 \rightarrow 20$ 2529 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C_{(25.00^\circ)} = 99.9\%$ $T_{\text{rmax}} = 0.7455$

Lösung & Verfeinerung

3077 Reflexe

Strukturlösung mit SIR97

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0328$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0663$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.427 \text{ e/\AA}^3$

0 Restraints

Verfeinerung mit SHELXL 2014/7

 $R_1 (\text{all}) = 0.0468$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0700$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.347 \text{ e/\AA}^3$

208 Parameter

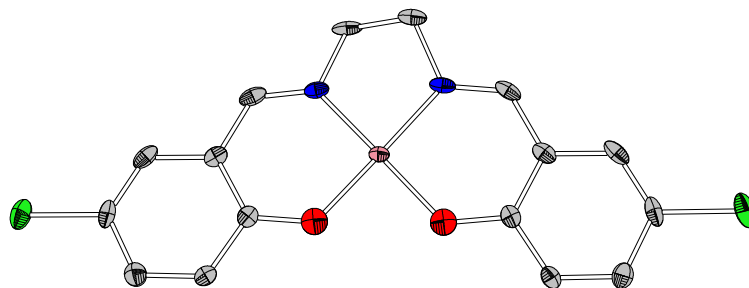
 $\text{Goof} (F^2) = 1.091$

Anmerkung

Die Kristalle wurden durch lagern einer gesättigten DMF-Lösung bei 5 °C erhalten.

Fraktionelle Atomkoordinaten (*x*, *y*, *z*) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (U_{eq})

	<i>x</i> / Å	<i>y</i> / Å	<i>z</i> / Å	U_{eq} / Å ²		<i>x</i> / Å	<i>y</i> / Å	<i>z</i> / Å	U_{eq} / Å ²
Co1	1.00151(2)	0.18503(4)	0.76799(2)	0.00963(9)	C12	1.19838(15)	0.2225(3)	0.89292(14)	0.0123(4)
C1	0.81235(15)	0.1594(3)	0.79972(14)	0.0117(4)	C13	1.25975(16)	0.2618(4)	0.98025(15)	0.0174(5)
C2	0.75856(16)	0.1260(4)	0.85986(14)	0.0160(5)	C14	1.36326(16)	0.2719(4)	1.00262(15)	0.0212(5)
C3	0.65499(16)	0.1323(4)	0.83282(15)	0.0193(5)	C15	1.40634(15)	0.2408(4)	0.93603(15)	0.0190(5)
C4	0.60395(15)	0.1716(4)	0.74416(15)	0.0199(5)	C16	1.35167(15)	0.2047(3)	0.85046(15)	0.0158(5)
C5	0.65115(15)	0.1994(3)	0.68246(14)	0.0153(5)	N1	0.90214(13)	0.2071(3)	0.65837(11)	0.0115(4)
C6	0.75755(15)	0.1923(3)	0.70943(13)	0.0117(4)	N2	1.09201(13)	0.1656(3)	0.70425(11)	0.0116(4)
C7	0.80574(15)	0.2137(3)	0.64278(14)	0.0127(4)	O1	0.91168(10)	0.1572(2)	0.83105(9)	0.0120(3)
C8	0.94155(15)	0.2354(3)	0.58323(13)	0.0132(4)	O2	1.10009(10)	0.2130(2)	0.87694(9)	0.0125(3)
C9	1.04358(15)	0.1313(3)	0.60821(13)	0.0128(4)	F1	0.50068(9)	0.1778(3)	0.71797(8)	0.0298(4)
C10	1.18947(15)	0.1680(3)	0.73540(14)	0.0128(4)	F2	1.50931(9)	0.2509(2)	0.95914(9)	0.0294(4)
C11	1.24563(15)	0.1969(3)	0.1969(3)	0.0128(4)					

Kristalldaten von [Co(*p*-Cl-salen)] · DMF (89)**Kristalldaten**C₁₉H₁₉Cl₂N₃O₃Co $a = 11.3976(9) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 968.61(13) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.602 \text{ Mg/m}^3$

Habitus: rote Nadeln

 $M = 505.33 \text{ g/mol}$ $b = 6.6902(5) \text{ \AA}$ $\beta = 111.215(2)^\circ$ $Z = 2$ $\mu = 1.188 \text{ mm}^{-1}$ $0.330 \cdot 0.120 \cdot 0.060 \text{ mm}^3$ monoklin, $P2_1$ $c = 13.6262(11) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 478$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest (BRUKER)

 $\theta = -14 \rightarrow 14$

17262 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.911 \rightarrow 27.125^\circ$

Absorptionskorrektur: Multiscan

 $T = 100 \text{ K}$ $k = -8 \rightarrow 8$

4294 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0499$ $T_{\text{rmin}} = 0.6706$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -17 \rightarrow 17$ 3624 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C_{(25.00^\circ)} = 99.8\%$ $T_{\text{rmax}} = 0.7455$ **Verfeinerung**

4294 Reflexe

Strukturlösung mit SIR97

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0342$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0602$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.313 \text{ e/\AA}^3$

1 Restraint

Verfeinerung mit SHELXL 2014/7

 $R_1 (\text{all}) = 0.0497$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0639$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.340 \text{ e/\AA}^3$

256 Parameter

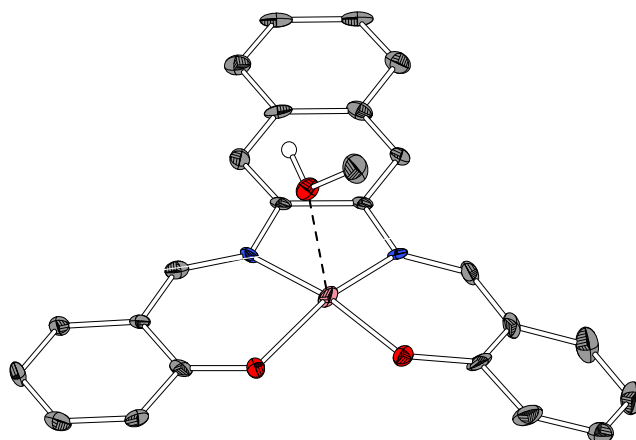
 $\text{Goof} (F^2) = 1.045$ $\chi = 0.21(2)$ **Anmerkung**

Die Kristalle wurden durch lagern einer gesättigten DMF-Lösung bei 5 °C erhalten. Es befinden sich ein Komplex-Molekül, sowie ein DMF-Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Struktur wurde als inversionssymmetrischer Zwillings (21:79) verfeinert.

Fractionelle Atomkoordinaten (x, y, z) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (U_{eq})

	$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$		$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
Co1	1.00243(4)	0.02802(7)	0.97905(3)	0.01274(12)	C14	1.4073(4)	0.0613(7)	1.3271(3)	0.0195(10)
C1	0.9936(3)	0.0159(9)	0.7670(2)	0.0154(7)	C15	1.3326(4)	0.0514(8)	1.3883(2)	0.0211(9)
C2	1.0573(3)	-0.0064(6)	0.6963(3)	0.0208(10)	C16	1.2055(3)	0.0405(9)	1.3445(2)	0.0201(8)
C3	0.9945(4)	-0.0016(8)	0.5892(3)	0.0234(11)	C17	1.3885(4)	-0.1663(6)	0.7861(4)	0.0157(11)
C4	0.8647(3)	0.0237(9)	0.5484(2)	0.0200(7)	C18	1.3891(5)	0.1979(6)	0.7925(4)	0.0244(13)
C5	0.7976(3)	0.0400(9)	0.6130(2)	0.0191(7)	C19	1.3899(4)	-0.0084(6)	0.9453(2)	0.0198(10)
C6	0.8609(3)	0.0337(8)	0.7240(2)	0.0148(6)	N1	0.8345(2)	0.0453(7)	0.8916(2)	0.0158(6)
C7	0.7875(3)	0.0494(8)	0.7897(3)	0.0190(8)	N2	0.9447(3)	0.0122(7)	1.0902(2)	0.0161(6)
C8	0.7482(4)	0.0756(6)	0.9501(3)	0.0214(10)	N3	1.3947(3)	0.0007(5)	0.83953(19)	0.0123(7)
C9	0.8079(3)	-0.0243(5)	1.0558(3)	0.0197(9)	O1	1.0596(2)	0.0141(5)	0.86858(15)	0.0152(5)
C10	1.0109(3)	0.0172(8)	1.1905(2)	0.0169(7)	O2	1.1695(2)	0.0424(6)	1.06583(15)	0.0148(5)
C11	1.1440(3)	0.0355(8)	1.2338(2)	0.0161(7)	O3	1.3844(3)	-0.3368(4)	0.8182(2)	0.0205(6)
C12	1.2180(3)	0.0448(8)	1.1696(2)	0.0148(7)	Cl1	0.78686(8)	0.0350(2)	0.41178(6)	0.0281(2)
C13	1.3493(3)	0.0589(7)	1.2185(2)	0.0171(9)	Cl2	1.40784(11)	0.0558(2)	1.52588(7)	0.0359(3)

Kristallstrukturanalyse von [Co(salnaphen)(MeOH)] (93)

**Kristalldaten** $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3\text{Co}$ $a = 5.2177(5) \text{ \AA}$ $a = 90^\circ$ $V = 1927.9(3) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.569 \text{ Mg/m}^3$

Habitus: schwarze Nadeln

 $M = 455.36 \text{ g/mol}$ $b = 18.2483(16) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $Z = 4$ $\mu = 0.923 \text{ mm}^{-1}$ $0.460 \cdot 0.100 \cdot 0.060 \text{ mm}^3$ orthorhombisch, $P2_12_12_1$ $c = 20.2478(17) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 940$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest (BRUKER)

 $\theta = -6 \rightarrow 6$

13862 gemessene Reflexe

 $\theta = 2.232 \rightarrow 27.123^\circ$

Absorptionskorrektur: Multiscan

 $T = 100 \text{ K}$ $k = -23 \rightarrow 23$

4207 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0839$ $Tr_{\text{min}} = 0.7455$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = -25 \rightarrow 25$ 3156 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C_{(25.00^\circ)} = 99.9\%$ $Tr_{\text{max}} = 0.6542$ **Lösung & Verfeinerung**

4207 Reflexe

Strukturlösung mit SIR2014

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0553$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0842$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.575 \text{ e/\AA}^3$

0 Restraints

Verfeinerung mit SHELXL 2014/7

 $R_1 (\text{all}) = 0.0911$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0918$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.458 \text{ e/\AA}^3$

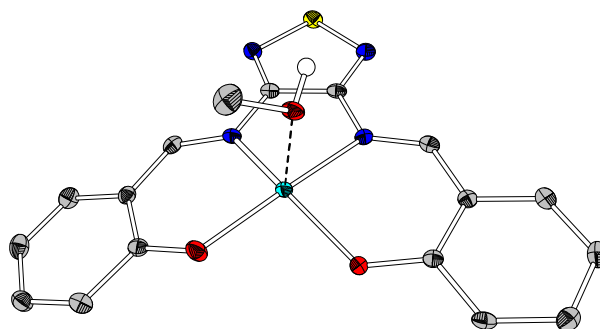
276 Parameter

 $\text{Goof} (F^2) = 1.051$ $s = 0.033(12)$ **Anmerkung**

Die Kristalle wurden durch Eindiffundieren von Methanol in eine gesättigte DMF-Lösung des Komplexes erhalten. Die Schwingungsellipsoide der Atome C9 und C18, sowie C13 und C14 wurden mit dem Befehl EADP angepasst. Das Sauerstoffatom O2 ist fehlgeordnet und die Schwingungsellipsoide für Atom O2 und O2A wurden mit dem Befehl EADP angepasst. Das Proton der OH-Gruppe des MeOH-Moleküls wurde in der Differenzfourierkarte gefunden und an seiner Position isotrop verfeinert.

Fractionelle Atomkoordinaten (x, y, z) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (U_{eq})

	$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
Co1	0.04995(13)	0.26272(4)	0.72816(4)	0.0252(2)	C17	0.5965(8)	0.4291(2)	0.7243(3)	0.0131(10)
C1	-0.1790(9)	0.1777(2)	0.8344(2)	0.0129(11)	C18	0.4217(9)	0.3749(2)	0.7389(2)	0.0108(7)
C2	-0.3601(10)	0.1251(2)	0.8560(3)	0.0163(12)	C19	0.1622(10)	0.3868(2)	0.6445(2)	0.0151(11)
C3	-0.3574(10)	0.0969(2)	0.9189(2)	0.0171(12)	C20	-0.0373(11)	0.3694(2)	0.5994(2)	0.0144(11)
C4	-0.1724(10)	0.1200(2)	0.9647(3)	0.0185(12)	C21	-0.0910(11)	0.4209(3)	0.5499(3)	0.0253(14)
C5	0.0037(9)	0.1722(2)	0.9457(2)	0.0145(11)	C22	-0.2868(11)	0.4116(3)	0.5056(3)	0.0232(13)
C6	0.0051(8)	0.2015(2)	0.8815(2)	0.0109(11)	C23	-0.4337(11)	0.3480(2)	0.5099(2)	0.0197(12)
C7	0.1967(9)	0.2562(2)	0.8677(2)	0.0141(11)	C24	0.3870(9)	0.2964(3)	0.5569(3)	0.0229(13)
C9	0.4294(10)	0.3407(2)	0.8022(2)	0.0108(7)	C25	-0.1897(10)	0.3048(3)	0.3048(3)	0.0180(12)
C10	0.6052(9)	0.3621(2)	0.8485(2)	0.0137(12)	C26	0.3510(11)	0.1438(3)	0.6487(2)	0.0246(13)
C11	0.7833(9)	0.4187(2)	0.8340(3)	0.0142(11)	N1	0.2364(7)	0.28610(19)	0.81075(19)	0.0109(9)
C12	0.9684(10)	0.4425(2)	0.8808(2)	0.0164(11)	N2	0.2247(8)	0.34908(19)	0.6965(2)	0.0111(9)
C13	1.1370(9)	0.4971(2)	0.8655(3)	0.0188(8)	O1	-0.1931(6)	0.20126(15)	0.77343(17)	0.0134(7)
C14	1.1317(10)	0.5305(3)	0.8025(3)	0.0188(8)	O2	-0.134(4)	0.2467(11)	0.6378(9)	0.012(2)
C15	0.9585(10)	0.5088(2)	0.7565(2)	0.0178(11)	O2A	-0.172(3)	0.2607(8)	0.6579(8)	0.012(2)
C16	0.7774(9)	0.4522(2)	0.7706(3)	0.0141(11)					

Kristalldaten von [Co(salathiadiazol)(MeOH)] (94)*Strukturlösung und Verfeinerung: Dr. Lars Hendrik Finger***Kristalldaten** $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3\text{SCo}$ $a = 4.9933(6) \text{ \AA}$ $a = 90^\circ$ $V = 1641.2(4) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.673 \text{ Mg/m}^3$

Habitus: rote Blöcke

 $M = 413.31 \text{ g/mol}$ $b = 19.285(2) \text{ \AA}$ $\beta = 92.578(5)^\circ$ $Z = 4$ $\mu = 1.200 \text{ mm}^{-1}$ $0.230 \cdot 0.130 \cdot 0.060 \text{ mm}^3$ monoklin, $P2_1/n$ $c = 17.060(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 844$ **Datensammlung**

Diffraktometer: D8 Quest (BRUKER)

 $\theta = -6 \rightarrow 6$

3623 gemessene Reflexe

 $\theta = 1.595 \rightarrow 27.156^\circ$

Absorptionskorrektur: Multiscan

 $T = 100 \text{ K}$ $k = 0 \rightarrow 24$

3623 unabhängige Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0165$ $T_{\text{min}} = 0.6695$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $l = 0 \rightarrow 21$ 3144 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $C_{(25.00^\circ)} = 99.6\%$ $T_{\text{max}} = 0.7455$ **Lösung & Verfeinerung**

3623 Reflexe

Strukturlösung mit SIR92

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0304$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0644$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.391 \text{ e/\AA}^3$

0 Restraints

Verfeinerung mit SHELXL 2014/7

 $R_1 (\text{all}) = 0.0405$ $wR_2 (\text{all}) = 0.0684$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.294 \text{ e/\AA}^3$

241 Parameter

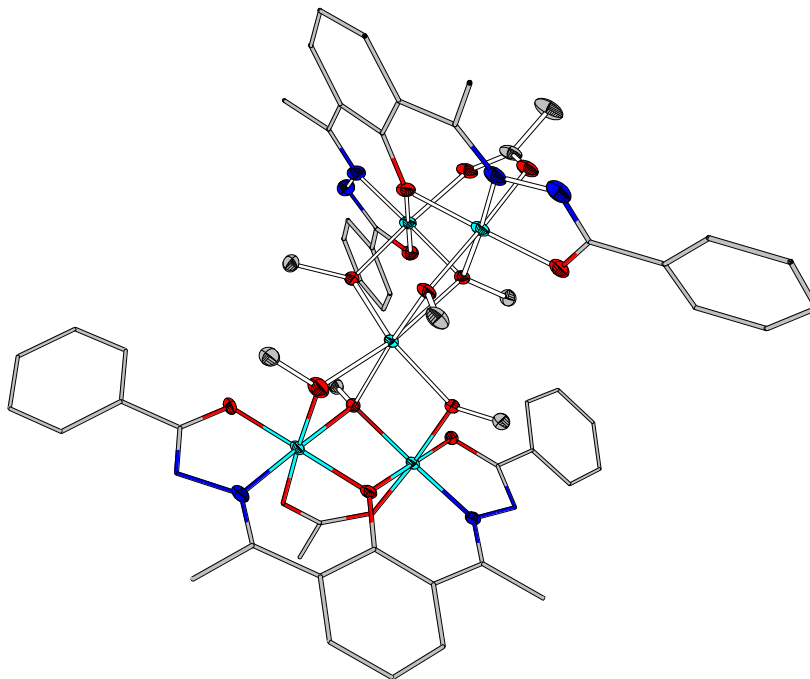
 $GooF (F^2) = 1.068$ **Anmerkung**

Die Kristalle wurden durch Eindiffundieren von Methanol in eine gesättigte DMF-Lösung des Komplexes erhalten. Der Kristall wurde als nicht-merohedrischer Zwillings integriert und verfeinert. Das Proton des Methanol-Moleküls wurde in der Differenzfourierkarte gefunden und isotrop verfeinert.

Fractionelle Atomkoordinaten (x, y, z) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (U_{eq})

	$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$		$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
Co1	0.05181(5)	0.13248(2)	0.24213(2)	0.01033(8)	C13	-0.3643(4)	0.17698(11)	0.44818(12)	0.0131(4)
C1	-0.1607(4)	0.15731(11)	0.07946(12)	0.0131(4)	C14	-0.3567(5)	0.16784(11)	0.52831(12)	0.0145(4)
C2	-0.3485(5)	0.19085(11)	0.02634(12)	0.0162(5)	C15	-0.1667(5)	0.12377(11)	0.56558(12)	0.0155(5)
C3	-0.3620(5)	0.17726(11)	-0.05246(13)	0.0170(5)	C16	0.0150(5)	0.09080(11)	0.52087(12)	0.0135(4)
C4	-0.1861(5)	0.12935(12)	-0.08504(12)	0.0188(5)	C17	0.3626(5)	0.26762(10)	0.22798(14)	0.0190(4)
C5	-0.0001(5)	0.09655(11)	0.03659(12)	0.0168(5)	N1	0.2501(4)	0.07105(9)	0.16607(10)	0.0119(4)
C6	0.0181(4)	0.10840(11)	0.04555(12)	0.0129(4)	N2	0.2430(4)	0.06458(9)	0.32402(10)	0.0113(4)
C7	0.2153(5)	0.06968(11)	0.08971(12)	0.0143(5)	N3	0.6214(4)	-0.01116(10)	0.17373(10)	0.0151(4)
C8	0.4383(4)	0.02827(11)	0.20450(12)	0.0125(4)	N4	0.6079(4)	-0.01996(9)	0.32094(10)	0.0146(4)
C9	0.4328(4)	0.02385(10)	0.02385(10)	0.0121(4)	O1	-0.1592(3)	0.17308(8)	0.15345(8)	0.0165(3)
C10	0.2127(4)	0.06105(11)	0.39884(12)	0.0119(4)	O2	-0.2100(3)	0.15126(8)	0.32318(8)	0.0125(3)
C11	0.0133(4)	0.09916(11)	0.43836(12)	0.0110(4)	O3	0.3333(3)	0.20581(7)	0.27323(9)	0.0132(3)
C12	-0.1841(4)	0.14258(10)	0.40007(12)	0.0110(4)	S1	0.77263(10)	-0.05239(3)	0.24821(3)	0.01618(12)

Kristalldaten von $[\text{Co}_2(\text{dabbh})(\text{OAc})]_2 \cdot \mu\text{-}[\text{Co}(\text{MeO})_6] \cdot 2 \text{DMSO} \cdot 2 \text{MeOH}$ (108)



Kristalldaten

$\text{C}_{64.10} \text{H}_{81.05} \text{N}_8 \text{O}_{19.68} \text{S}_2 \text{Co}_5$

$a = 12.1152(6) \text{ \AA}$

$\alpha = 100.442(2)^\circ$

$V = 3416.2(3) \text{ \AA}^3$

$D_{\text{calc}} = 1.592 \text{ Mg/m}^3$

Habitus: rote Blöcke

$M = 1637.26 \text{ g/mol}$

$b = 16.6978(9) \text{ \AA}$

$\beta = 102.092(2)^\circ$

$Z = 2$

$\mu = 1.329 \text{ mm}^{-1}$

$0.235 \cdot 0.200 \cdot 0.136 \text{ mm}^3$

triklin, $P\bar{1}$

$c = 19.0084 \text{ \AA}$

$\gamma = 109.092(2)^\circ$

$F(000) = 1692$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (BRUKER)

$\theta = -15 \rightarrow 15$

119679 gemessene Reflexe

$\theta = 2.247 \rightarrow 26.684^\circ$

Absorptionskorrektur: Multiscan

$T = 100 \text{ K}$

$k = -21 \rightarrow 21$

14370 unabhängige Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.0768$

$T_{\text{min}} = 0.6659$

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

$l = -23 \rightarrow 23$

10778 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$C_{(25.00^\circ)} = 99.8\%$

$T_{\text{max}} = 0.7454$

Verfeinerung

14370 Reflexe

Strukturlösung mit SHELXT

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0502$

$wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1132$

$\Delta\rho_{\text{min}} = -1.504 \text{ e/\AA}^3$

57 Restraints

Verfeinerung mit SHELXL 2014/7

$R_1 (\text{all}) = 0.0777$

$wR_2 (\text{all}) = 0.1256$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 1.206 \text{ e/\AA}^3$

936 Parameter

$\text{GoodF} (F^2) = 1.031$

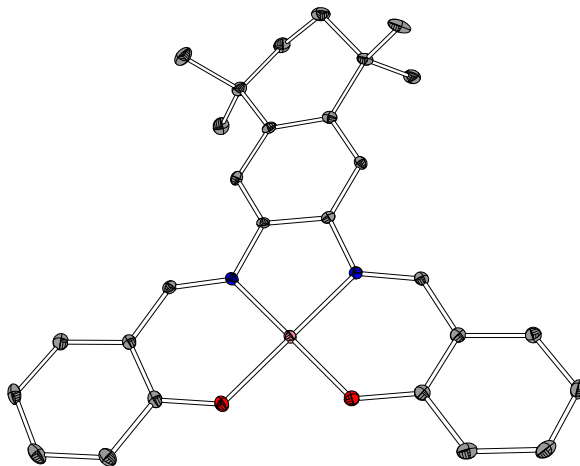
Anmerkung

Die Kristalle wurden durch Eindiffundieren von MeOH in eine gesättigte DMSO-Lösung des Komplexes erhalten. In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Komplex-Molekül und ein MeOH- und ein DMSO-Molekül, sowie ein weiteres, fehlgeordnetes DMSO-Molekül (70:30) und ein weiteres MeOH-Molekül (85:15), welches in seiner Position dreifach fehlgeordnet ist. Letzteres führt zu einer weiteren Fehlordnung einer der Phenylringe (89:11) in der Seitenkette des Liganden, da dieser dem einen MeOH-Molekül ausweichen muss. Die verbliebenen Fehlermeldungen bezüglich zu geringer Abstände von Wasserstoffatomen resultieren ebenfalls aus diesen Fehlordnungen.

Fraktionelle Atomkoordinaten (x, y, z) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (U_{eq})

	$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
Co1	0.73774(4)	0.25008(3)	0.41107(3)	0.01697(11)	C45	0.8147(6)	0.8278(3)	0.3434(3)	0.0529(15)
Co2	0.48913(4)	0.14117(3)	0.35061(3)	0.01781(12)	C46	0.9260(5)	0.8422(4)	0.3911(3)	0.0528(14)
Co3	0.65253(4)	0.42169(4)	0.17757(3)	0.02234(13)	C47	0.9656(5)	0.7748(3)	0.3932(3)	0.0501(13)
Co4	0.66930(4)	0.26249(4)	0.11395(3)	0.02191(12)	C48	0.8941(5)	0.6917(3)	0.3465(3)	0.0433(12)
Co5	0.59855(4)	0.27469(3)	0.26303(3)	0.01813(12)	C49	0.6482(3)	0.0873(3)	0.4476(2)	0.0231(8)
C1	0.6668(4)	0.3369(3)	0.5525(2)	0.0229(8)	C50	0.6697(4)	0.0195(3)	0.4849(3)	0.0338(10)
C2	0.5682(3)	0.2708(2)	0.4929(2)	0.0196(8)	C51	0.7937(4)	0.4167(3)	0.0755(2)	0.0300(10)
C3	0.4478(3)	0.2378(3)	0.5004(2)	0.0224(8)	C52	0.8718(5)	0.4598(4)	0.0301(3)	0.0491(14)
C4	0.4288(4)	0.2763(3)	0.5663(2)	0.0287(9)	C53	0.6649(4)	0.1031(3)	0.2785(2)	0.0249(8)
C5	0.5215(4)	0.3430(3)	0.6226(2)	0.0315(10)	C54	0.7518(4)	0.4218(2)	0.3980(2)	0.0258(8)
C6	0.6392(4)	0.3727(3)	0.6162(2)	0.0274(9)	C55	0.4989(4)	0.4216(3)	0.2763(2)	0.0306(9)
C7	0.3418(3)	0.1646(3)	0.4448(2)	0.0241(8)	C56	0.4595(4)	0.1249(3)	0.1246(2)	0.0310(9)
C8	0.2191(4)	0.1407(3)	0.4585(3)	0.0355(10)	C57	0.3270(3)	0.1942(3)	0.2515(2)	0.0274(9)
C9	0.2860(3)	0.0077(3)	0.2840(2)	0.0228(8)	C58	0.4085(4)	0.1217(3)	0.6977(3)	0.0492(13)
C10	0.1977(3)	-0.0760(3)	0.2295(2)	0.0271(9)	C59	0.6143(6)	0.1562(4)	0.6670(3)	0.0625(16)
C11	0.0964(4)	-0.1297(3)	0.2463(3)	0.0371(11)	C60	0.1382(9)	0.2412(5)	0.0634(4)	0.095(3)
C12	0.0208(4)	-0.2103(3)	0.1972(3)	0.0488(14)	C61	0.0944(6)	0.3165(4)	0.1800(3)	0.0683(17)
C012	0.8644(3)	0.3845(3)	0.2448(2)	0.0275(9)	C62	0.1121(10)	0.5921(6)	0.1951(5)	0.124(4)
C13	0.0425(4)	-0.2386(3)	0.1296(3)	0.0498(13)	C63	0.9299(15)	0.0557(11)	0.3354(8)	0.038(3)
C14	0.1424(4)	-0.1852(3)	0.1124(3)	0.0415(11)	C64	0.096(4)	-0.026(3)	0.685(3)	0.038(3)
C15	0.2204(4)	-0.1049(3)	0.1626(2)	0.0316(10)	C65	0.964(3)	0.1245(18)	0.3343(19)	0.038(3)
C16	0.7951(3)	0.3697(3)	0.5527(2)	0.0224(8)	O1	0.8868(2)	0.25765(17)	0.39351(14)	0.0207(5)
C17	0.8865(4)	0.4479(3)	0.6139(2)	0.0342(10)	O2	0.3925(2)	0.04016(17)	0.27360(14)	0.0224(6)
C18	0.9740(3)	0.3193(2)	0.4481(2)	0.0206(8)	O3	0.5883(2)	0.24215(16)	0.42857(13)	0.0195(5)
C19	1.1005(3)	0.3420(2)	0.4431(2)	0.0220(8)	O4	0.7412(2)	0.15626(17)	0.45656(14)	0.0217(6)
C20	1.1999(3)	0.3865(2)	0.5065(2)	0.0245(8)	O5	0.5403(2)	0.06871(16)	0.40816(14)	0.0212(6)
C21	1.3180(4)	0.4114(3)	0.5011(2)	0.0285(9)	O6	0.7488(2)	0.52393(18)	0.25372(16)	0.0286(6)
C22	1.3375(4)	0.3917(3)	0.4326(3)	0.0355(10)	O7	0.7788(2)	0.20700(18)	0.13103(15)	0.0263(6)
C23	1.2392(4)	0.3467(3)	0.3691(3)	0.0381(11)	O8	0.5600(2)	0.31910(18)	0.09937(14)	0.0242(6)
C24	1.1206(4)	0.3212(3)	0.3743(2)	0.0290(9)	O9	0.7736(2)	0.3360(2)	0.06827(15)	0.0296(7)
C25	0.4287(3)	0.3766(3)	0.0323(2)	0.0306(10)	O10	0.7565(2)	0.46407(19)	0.11669(16)	0.0293(6)
C26	0.4815(3)	0.3115(3)	0.0355(2)	0.0273(9)	O11	0.4481(2)	0.21577(17)	0.29570(14)	0.0206(5)
C27	0.4485(3)	0.2376(3)	-0.0267(2)	0.0310(10)	O12	0.7317(2)	0.33508(16)	0.36025(13)	0.0203(5)
C28	0.3577(4)	0.2287(4)	-0.0904(2)	0.0404(12)	O13	0.5502(2)	0.37259(17)	0.23367(14)	0.0233(6)
C29	0.3037(4)	0.2894(4)	-0.0926(3)	0.0460(13)	O14	0.5740(2)	0.19435(17)	0.16388(14)	0.0232(6)
C30	0.3381(4)	0.3617(4)	-0.0336(3)	0.0416(12)	O15	0.7354(2)	0.34831(17)	0.20888(14)	0.0204(5)
C31	0.5038(4)	0.1707(3)	-0.0302(2)	0.0308(10)	O16	0.6323(2)	0.17040(16)	0.31615(13)	0.0187(5)
C32	0.4514(5)	0.0907(4)	-0.0968(2)	0.0484(13)	O17	0.1726(6)	0.5319(4)	0.2042(3)	0.1040(18)
C33	0.7451(4)	0.1385(3)	0.0749(2)	0.0286(9)	O19	0.6031(8)	0.2576(5)	0.7928(5)	0.166(3)
C34A	0.806(7)	0.077(4)	0.074(5)	0.0375(13)	O20	0.1082(4)	0.3904(3)	0.0715(3)	0.0731(13)
C34B	0.8170(6)	0.0823(4)	0.0811(4)	0.0375(13)	O21	0.9119(7)	0.0668(5)	0.4096(4)	0.042(2)
C35A	0.810(9)	0.033(5)	0.006(4)	0.0546(19)	O22	0.207(3)	0.031(2)	0.7421(17)	0.042(2)
C35B	0.8055(8)	0.0187(5)	0.0187(3)	0.0546(19)	O23	0.906(3)	0.043(2)	0.351(2)	0.042(2)
C36A	0.873(9)	-0.023(5)	0.005(3)	0.081(3)	N1	0.8325(3)	0.3330(2)	0.50081(16)	0.0198(6)
C36B	0.8684(8)	-0.0370(5)	0.0257(2)	0.081(3)	N2	0.9573(3)	0.3637(2)	0.50664(17)	0.0216(7)
C37A	0.932(8)	-0.035(5)	0.071(4)	0.074(2)	N3	0.3529(3)	0.1189(2)	0.38533(18)	0.0222(7)
C37B	0.9427(7)	-0.0291(4)	0.0952(3)	0.074(2)	N4	0.2531(3)	0.0435(2)	0.33937(18)	0.0248(7)
C38A	0.928(6)	0.010(4)	0.139(3)	0.0519(17)	N5	0.5640(3)	0.4869(2)	0.14740(19)	0.0280(8)
C38B	0.928(6)	0.010(4)	0.139(3)	0.0519(17)	N6	0.6084(3)	0.5724(2)	0.1937(2)	0.0329(8)
C39A	0.9542(5)	0.0345(3)	0.1576(3)	0.0519(17)	N7	0.5982(3)	0.1789(2)	0.02255(18)	0.0274(7)
C39B	0.865(5)	0.066(4)	0.141(4)	0.0379(14)	N8	0.6517(3)	0.1164(2)	0.01506(19)	0.0313(8)
C40	0.4675(4)	0.4604(3)	0.0900(3)	0.0325(10)	S1	0.53560(15)	0.14033(11)	0.73485(10)	0.0640(4)
C42	0.7083(4)	0.5857(3)	0.2457(2)	0.0302(9)	S2A	0.04981(16)	0.30194(12)	0.08404(11)	0.0453(6)
C43	0.7815(4)	0.6750(3)	0.2967(3)	0.0363(11)	C2B	0.1721(5)	0.3399(4)	0.1136(3)	0.0654(18)
C44	0.7400(5)	0.7435(3)	0.2947(3)	0.0419(12)					

Kristallstrukturanalyse von [Co(sal-tetrahydro-tetramethylnaphthalin)] · MeOH (114)



Kristalldaten

$C_{30}H_{36}N_2O_4Co$

$a = 13.0891(5) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$V = 5375.0(3) \text{ \AA}^3$

$D_{\text{calc}} = 1.353 \text{ Mg/m}^3$

Habitus: dunkle, rote Blöcke

$M = 547.54 \text{ g/mol}$

$b = 14.2355(5) \text{ \AA}$

$\beta = 96.0840(10)^\circ$

$Z = 8$

$\mu = 0.677 \text{ mm}^{-1}$

$0.320 \cdot 0.150 \cdot 0.120 \text{ mm}^3$

monoklin, $P2_1/c$

$c = 29.0101(10) \text{ \AA}$

$\gamma = 90^\circ$

$F(000) = 2312$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (BRUKER)

$\theta = -16 \rightarrow 16$

105649 gemessene Reflexe

$\theta = 2.120 \rightarrow 27.140^\circ$

Absorptionskorrektur: Multiscan

$T = 100 \text{ K}$

$\lambda = -17 \rightarrow 17$

11886 unabhängige Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.0837$

$Tr_{\text{min}} = 0.6853$

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

$l = -37 \rightarrow 37$

8695 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$C_{(25.00^\circ)} = 99.9\%$

$Tr_{\text{max}} = 0.7455$

Lösung & Verfeinerung

11886 Reflexe

Strukturlösung mit SIR2011

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0464$

$wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0841$

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.396 \text{ e/\AA}^3$

0 Restraints

Verfeinerung mit SHELXL 2014/7

$R_1 (\text{all}) = 0.0794$

$wR_2 (\text{all}) = 0.0932$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.426 \text{ e/\AA}^3$

719 Parameter

$Goof (F^2) = 1.041$

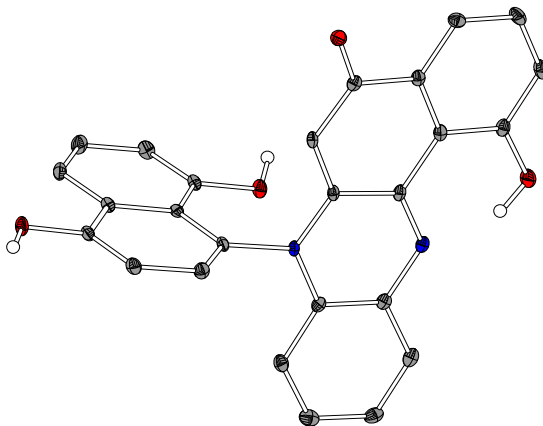
Anmerkung

Die Kristalle wurden durch Eindiffundieren von Methanol in eine gesättigte DMF-Lösung des Komplexes erhalten. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Komplex-Moleküle, sowie vier Methanol-Moleküle, von denen zwei fehlgeordnet sind (51:49). Die Schwingungsellipsoide der C-Atome der fehlgeordneten Moleküle wurden mit dem Befehl EADP angepasst. Die Protonen der OH-Gruppen wurden in der Differenzfourierkarte gefunden und an ihrer Position isotrop verfeinert. Zwei Reflexe wurden aus der Strukturfaktor-Kalkulation mit dem OMIT-Befehl entfernt.

Fraktionelle Atomkoordinaten (x, y, z) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (U_{eq})

	$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
Co1	0.87535(2)	0.16918(2)	0.24121(2)	0.01062(8)	C39	0.40214(18)	0.33844(17)	0.46732(8)	0.0208(5)
C1	0.90025(16)	0.32593(15)	0.18259(7)	0.0134(5)	C40	0.51595(19)	0.3650(2)	0.47966(9)	0.0295(6)
C2	0.91858(17)	0.36159(17)	0.13864(8)	0.0183(5)	C41	0.3358(2)	0.42677(18)	0.47026(9)	0.0274(6)
C3	0.92063(17)	0.45653(17)	0.13049(8)	0.0202(5)	C42	0.3694(2)	0.26737(18)	0.50269(8)	0.0275(6)
C4	0.90453(17)	0.52129(17)	0.16528(8)	0.0193(5)	C43	0.4089(2)	0.16960(18)	0.49528(8)	0.0266(6)
C5	0.88932(17)	0.48915(16)	0.20857(8)	0.0161(5)	C44	0.36636(19)	0.12835(18)	0.44837(8)	0.0232(6)
C6	0.88843(16)	0.39171(15)	0.21839(7)	0.0130(5)	C45	0.4259(2)	0.03773(19)	0.44076(9)	0.0363(7)
C7	0.88070(15)	0.36371(15)	0.26507(7)	0.0120(5)	C46	0.2516(2)	0.1053(2)	0.44836(9)	0.0384(7)
C8	0.87751(15)	0.25466(15)	0.32673(7)	0.0105(4)	C47	0.37687(17)	0.19999(17)	0.40963(8)	0.0192(5)
C9	0.89343(15)	0.31735(15)	0.36323(7)	0.0123(4)	C48	0.36886(17)	0.16802(18)	0.36395(8)	0.0202(5)
C10	0.88742(16)	0.28787(15)	0.40887(7)	0.0132(5)	C49	0.37470(16)	0.22910(17)	0.32713(7)	0.0178(5)
C11	0.91475(17)	0.35839(16)	0.44810(7)	0.0170(5)	C50	0.35750(17)	0.11676(18)	0.26629(8)	0.0203(5)
C12	1.01750(19)	0.40626(19)	0.44176(8)	0.0267(6)	C51	0.35876(17)	0.08413(18)	0.21981(8)	0.0213(5)
C13	0.83110(19)	0.43408(17)	0.44707(8)	0.0227(5)	C52	0.34653(17)	-0.01318(19)	0.21149(8)	0.0257(6)
C14	0.92577(19)	0.30732(18)	0.49494(8)	0.0235(5)	C53	0.35453(18)	-0.0509(2)	0.16857(9)	0.0298(6)
C15	0.8372(2)	0.24025(17)	0.49930(8)	0.0226(5)	C54	0.37749(19)	0.0084(2)	0.13275(9)	0.0323(7)
C16	0.83533(17)	0.15905(16)	0.46453(7)	0.0181(5)	C55	0.38935(19)	0.1033(2)	0.13951(9)	0.0315(7)
C17	0.9148(2)	0.08410(18)	0.48200(8)	0.0263(6)	C56	0.37880(18)	0.1447(2)	0.18295(8)	0.0242(6)
C18	0.72769(19)	0.11505(17)	0.46076(8)	0.0245(6)	C57	0.2193(2)	0.32818(19)	0.09340(9)	0.0349(7)
C19	0.85798(16)	0.19461(15)	0.41698(7)	0.0134(5)	C58	1.09481(19)	0.12880(17)	0.14193(9)	0.0264(6)
C20	0.84798(16)	0.13165(15)	0.38004(7)	0.0134(5)	C59A	0.7262(16)	0.139(2)	0.0995(10)	0.039(3)
C21	0.86076(15)	0.16005(15)	0.33536(7)	0.0111(4)	C59B	0.7497(16)	0.1394(19)	0.0929(9)	0.039(3)
C22	0.85100(16)	0.01056(15)	0.29924(7)	0.0130(5)	C60A	0.6115(15)	0.3514(14)	0.1542(7)	0.032(2)
C23	0.85496(16)	-0.05470(15)	0.26234(7)	0.0127(5)	C60B	0.6262(15)	0.3332(13)	0.1465(7)	0.032(2)
C24	0.85252(17)	-0.15155(15)	0.27253(8)	0.0169(5)	N1	0.85891(13)	0.10156(12)	0.29542(6)	0.0117(4)
C25	0.85959(16)	-0.21851(16)	0.23906(8)	0.0185(5)	N2	0.38873(14)	0.38021(14)	0.29462(6)	0.0180(4)
C26	0.86679(16)	-0.18987(16)	0.19347(8)	0.0200(5)	N3	0.37065(14)	0.20395(14)	0.27931(6)	0.0180(4)
C27	0.86853(16)	-0.09608(16)	0.18203(8)	0.0170(5)	N4	0.87955(13)	0.27625(12)	0.27875(6)	0.0110(4)
C28	0.86431(16)	-0.02609(15)	0.21609(8)	0.0140(5)	O1	0.89623(11)	0.23470(10)	0.18799(5)	0.0149(3)
C29	0.39390(17)	0.49985(18)	0.21203(8)	0.0211(5)	O2	0.87018(12)	0.06295(10)	0.20365(5)	0.0156(3)
C30	0.39631(17)	0.56677(18)	0.17628(8)	0.0233(6)	O3	0.39658(12)	0.40976(12)	0.20133(5)	0.0229(4)
C31	0.38937(17)	0.66115(19)	0.18503(9)	0.0251(6)	O4	0.38807(13)	0.23620(13)	0.18706(5)	0.0266(4)
C32	0.38097(17)	0.69409(19)	0.22987(8)	0.0239(6)	O5	0.26631(17)	0.40584(13)	0.11529(7)	0.0411(5)
C33	0.38084(17)	0.63019(18)	0.26546(8)	0.0226(6)	O6	1.05535(14)	0.05078(12)	0.16358(7)	0.0329(5)
C34	0.38696(17)	0.53285(18)	0.25782(8)	0.0203(5)	O7A	0.5405(3)	0.2838(3)	0.13220(13)	0.0312(12)
C35	0.38587(16)	0.47183(18)	0.29674(8)	0.0202(5)	O7B	0.5951(3)	0.4139(3)	0.17024(15)	0.0314(12)
C36	0.38675(16)	0.32485(17)	0.33562(8)	0.0183(5)	O8A	0.7125(3)	0.0902(3)	0.12817(12)	0.0290(11)
C37	0.39498(16)	0.35769(17)	0.38081(8)	0.0182(5)	O8B	0.6236(3)	0.1135(3)	0.10500(12)	0.0252(12)
C38	0.38981(16)	0.29682(17)	0.41830(8)	0.0176(5)					

Kristalldaten von *N*-(21,26-dihydroxynaphthalin)-C5,C17-(1-hydroxybenzol)-phenanzin-6-on · H₂O · 0.5 EtOAc (118)



Kristalldaten

C₂₈H₂₂N₂O₆

a = 17.9509(6) Å

a = 90°

V = 4595.9(4) Å³

*D*_{calc} = 1.395 Mg/m³

Habitus: klare, rote Blöcke

M = 482.47 g/mol

b = 12.1508(6) Å

β = 107.443(3)°

Z = 8

μ = 0.099 mm⁻¹

0.400 · 0.110 · 0.090 mm³

monoklin, *C*2/*c*

c = 22.0864(11) Å

γ = 90°

F(000) = 2016

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (BRUKER)

h = -22 → 22

46654 gemessene Reflexe

θ = 2.114 → 27.147°

Absorptionskorrektur: Multiscan

T = 100 K

k = -15 → 15

5083 unabhängige Reflexe

*R*_{int} = 0.1002

*T*_{rmin} = 0.6931

λ = 0.71073 Å

l = -28 → 28

3566 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*)

*C*_(25.00°) = 100%

*T*_{rmax} = 0.7455

Lösung & Verfeinerung

5083 Reflexe

Strukturlösung mit SIR92

*R*₁ (*I* > 2σ(*I*)) = 0.0542

*wR*₂ (*I* > 2σ(*I*)) = 0.1054

Δ*ρ*_{min} = -0.288 e/Å³

0 Restraints

Verfeinerung mit SHELXL 2014/7

*R*₁ (all) = 0.0933

*wR*₂ (all) = 0.1184

Δ*ρ*_{max} = 0.272 e/Å³

350 Parameter

GoodF (*F*²) = 1.047

Anmerkung

Die Kristalle wurden nach Lagerung bei Raumtemperatur aus einer gesättigten Ethylacetat-Lösung erhalten. In der asymmetrischen Einheit befinden sich das Molekül der Verbindung und ein H₂O-Molekül, sowie ein halbes EtOAc-Molekül, welches durch entsprechende Symmetrieoperationen in der Zelle vervollständigt wird. Die Schwingungsellipsoide der C-Atome C28 und C29 wurden mit dem Befehl EADP angepasst. Die Protonen der OH-Gruppen, sowie die des H₂O-Moleküls wurden in der Differenzfourierkarte gefunden und an ihrer Position isotrop verfeinert.

Fraktionelle Atomkoordinaten (x, y, z) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (U_{eq})

	$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		$x / \text{\AA}$	$y / \text{\AA}$	$z / \text{\AA}$	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
C1	0.05215(11)	0.17881(16)	-0.00223(9)	0.0161(4)	C21	0.29489(11)	0.71304(16)	0.15355(9)	0.0141(4)
C2	-0.02532(12)	0.16323(17)	-0.03780(9)	0.0196(5)	C22	0.26994(11)	0.77617(17)	0.19776(9)	0.0178(4)
C3	-0.06853(12)	0.24908(18)	-0.07149(10)	0.0201(5)	C23	0.22345(12)	0.72937(18)	0.22954(9)	0.0208(5)
C4	-0.03518(11)	0.35197(17)	-0.07104(9)	0.0173(4)	C24	0.20024(12)	0.61928(17)	0.21910(9)	0.0185(4)
C5	0.04190(11)	0.36954(16)	-0.03576(9)	0.0143(4)	C25	0.22371(11)	0.55558(16)	0.17659(9)	0.0147(4)
C6	0.07826(11)	0.47836(16)	-0.03673(9)	0.0138(4)	C26	0.27201(11)	0.60090(16)	0.14170(8)	0.0125(4)
C7	0.15449(11)	0.49770(16)	0.00414(9)	0.0134(4)	C27	0.1075(3)	0.0013(4)	0.1888(2)	0.0303(10)
C8	0.19854(11)	0.41452(15)	0.03914(9)	0.0123(4)	C28	0.0604(7)	0.1145(10)	0.1961(5)	0.0303(10)
C9	0.16776(11)	0.30264(16)	0.03621(8)	0.0127(4)	C29	0.0704(6)	0.1019(9)	0.2021(5)	0.0234(9)
C10	0.08712(11)	0.28346(16)	-0.00030(9)	0.0138(4)	C30	0.0139(2)	0.1547(4)	0.2368(2)	0.0234(9)
C11	0.28691(11)	0.23783(16)	0.10155(9)	0.0144(4)	N1	0.21041(9)	0.22018(13)	0.06654(7)	0.0137(4)
C12	0.33253(12)	0.14757(17)	0.13096(9)	0.0169(4)	N2	0.27286(9)	0.43098(13)	0.07895(7)	0.0124(3)
C13	0.40916(12)	0.16257(18)	0.16582(9)	0.0194(5)	O1	0.09193(9)	0.09165(11)	0.02991(7)	0.0219(3)
C14	0.44115(12)	0.26834(18)	0.17211(9)	0.0211(5)	O2	0.04145(8)	0.55152(11)	-0.07459(6)	0.0174(3)
C15	0.39713(11)	0.35846(17)	0.14542(9)	0.0172(4)	O3	0.36402(8)	0.86753(11)	0.13441(7)	0.0191(3)
C16	0.31940(11)	0.34351(16)	0.10899(9)	0.0136(4)	O4	0.20218(8)	0.44793(11)	0.16700(6)	0.0173(3)
C17	0.29808(11)	0.29808(11)	0.09553(9)	0.0131(4)	O5	0.06895(9)	0.42332(14)	0.19422(8)	0.0285(4)
C18	0.34501(11)	0.59215(17)	0.06488(9)	0.0168(4)	O6	0.0000	0.25079(18)	0.2500	0.0282(5)
C19	0.36910(11)	0.70162(16)	0.07756(9)	0.0167(4)	O7	0.01915(18)	0.01915(18)	0.23981(16)	0.0274(8)
C20	0.34414(11)	0.76119(16)	0.12043(9)	0.0146(4)					

8. Literaturverzeichnis

- [1] M. Jacoby, *Chem. Eng. News* **2018**, 96.
- [2] B. E. Deal, A. S. Grove, *J. Appl. Phys.* **1965**, 36, 3770–3778.
- [3] T. H. Yeh, *J. Appl. Phys.* **1962**, 33, 2849–2850.
- [4] K. Reichelt, X. Jiang, *Thin Solid Films* **1990**, 191, 91–126.
- [5] K. L. Choy, *Prog. Mater. Sci.* **2003**, 48, 57–170.
- [6] M. Ritala, J. Niinistö, *ECS Trans.* **2009**, 25, 641–652.
- [7] S. E. Koponen, P. G. Gordon, S. T. Barry, *Polyhedron* **2016**, 108, 59–66.
- [8] A. Devi, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 3332–3384.
- [9] M. A. Malik, M. Afzaal, P. O'Brien, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4417–4446.
- [10] Y. M. Jeong, J. K. Lee, S. C. Ha, S. H. Kim, *Thin Solid Films* **2009**, 517, 2855–2858.
- [11] M. F. Chioncel, P. W. Haycock, *Chem. Vap. Depos.* **2006**, 12, 670–678.
- [12] N. Li, X. Wang, S. Derrouiche, G. L. Haller, L. D. Pfefferle, *ACS Nano* **2010**, 4, 1759–1767.
- [13] P. Chubing, D. Daosheng, F. Ruiyi, *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 12022–12025.
- [14] L. Szunyogh, B. Újfalussy, P. Bruno, P. Weinberger, *J. Magn. Magn. Mater.* **1997**, 165, 254–257.
- [15] S. Rüegg, G. Schütz, P. Fischer, R. Wienke, W. B. Zeper, H. Ebert, *J. Appl. Phys.* **1991**, 69, 5655–5657.
- [16] D. Karnaushenko, D. Makarov, C. Yan, R. Streubel, O. G. Schmidt, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 4518–4522.
- [17] W. P. Pratt, S. F. Lee, Q. Yang, P. Holody, R. Loloee, P. A. Schroeder, J. Bass, *J. Magn. Magn. Mater.* **1993**, 12673, 406–409.
- [18] W. P. Pratt, S. F. Lee, Q. Yang, P. Holody, R. Loloee, P. A. Schroeder, J. Bass, *J. Appl. Phys.* **1993**, 73, 5326–5331.
- [19] E. Y. Tsymbal, K. D. Belashchenko, J. P. Velev, S. S. Jaswal, M. van Schilfgaarde, I. I. Oleynik, D. A. Stewart, *Prog. Mater. Sci.* **2007**, 52, 401–420.
- [20] T. Pugh, S. D. Cosham, J. A. Hamilton, A. J. Kingsley, A. L. Johnson, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 13719–13729.
- [21] H. Bin Wu, J. S. Chen, H. H. Hng, X. W. Lou, *Nanoscale* **2012**, 4, 2526–2542.
- [22] J. H. Woo, J. E. Trevey, A. S. Cavanagh, Y. S. Choi, S. C. Kim, S. M. George, K. H. Oh, S.-H. Lee, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, 159, A1120–A1124.

- [23] B. X. Gu, H. Wang, *J. Magn. Magn. Mater.* **1998**, *187*, 47–50.
- [24] E. Kondoh, R. A. Donaton, S. Jin, H. Bender, W. Vandervorst, K. Maex, *Appl. Surf. Sci.* **1998**, *136*, 87–94.
- [25] J. M. Alameda, F. Carmona, F. H. Salas, L. M. Alvarez-Prado, R. Morales, G. T. Pérez, *J. Magn. Magn. Mater.* **1996**, *154*, 249–253.
- [26] H. S. Rhee, B. T. Ahn, D. K. Sohn, *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*, 3452–3459.
- [27] M. F. Chioncel, P. W. Haycock, *Chem. Vap. Depos.* **2005**, *11*, 235–243.
- [28] G. J. M. Dormans, G. J. B. M. Meekes, E. G. J. Staring, *J. Cryst. Growth* **1991**, *114*, 364–372.
- [29] Y. K. Ko, D. S. Park, B. S. Seo, H. J. Yang, H. J. Shin, J. Y. Kim, J. H. Lee, W. H. Lee, P. J. Reucroft, J. G. Lee, *Mater. Chem. Phys.* **2003**, *80*, 560–564.
- [30] G. A. West, K. W. Beeson, *Appl. Phys. Lett.* **1988**, *53*, 389–394.
- [31] A. R. Ivanova, G. Nuesca, X. Chen, C. Goldberg, A. E. Kaloyeros, B. Arkles, J. J. Sullivan, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 2139–2145.
- [32] A. R. Londergan, G. Nuesca, C. Goldberg, G. Peterson, A. E. Kaloyeros, B. Arkles, J. J. Sullivan, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, C21C27.
- [33] B. Han, K. H. Choi, K. Park, W. S. Han, W.-J. Lee, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2011**, *15*, D14–D17.
- [34] J. Kwon, M. Saly, R. K. Kanjolia, Y. J. Chabal, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2068–2074.
- [35] K. Lee, T. Park, J. Lee, J. Kim, J. Kim, N. Kwak, S. Yeom, H. Jeon, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2008**, *47*, 5396–5399.
- [36] Y.-L. Lee, W.-C. Yang, V. Y. Lu, *Cobalt Interconnect Techniques*, **2016**, US 9472502 B1.
- [37] T. Maruyama, T. Nakai, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *59*, 1433–1434.
- [38] B. S. Lim, A. Rahtu, J. Park, R. G. Gordon, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 67–68.
- [39] J. Wu, J. Li, C. Zhou, X. Lei, T. Gaffney, J. A. T. Norman, Z. Li, R. Gordon, H. Cheng, *Organometallics* **2007**, *26*, 2803–2805.
- [40] B. S. Lim, A. Rahtu, R. G. Gordon, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 749–754.
- [41] Z. Li, D. K. Lee, M. Coulter, L. N. J. Rodriguez, R. G. Gordon, *Dalt. Trans.* **2008**, 2592–2597.
- [42] J. Feng, X. Gong, X. Lou, R. G. Gordon, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 10914–10920.
- [43] Z. Li, A. W. Peters, V. Bernales, M. A. Ortuno, N. M. Schweitzer, M. R. DeStefano, L. C. Gallington, A. E. Platero-Prats, K. W. Chapman, C. J. Cramer, et al., *ACS Cent. Sci* **2017**, *3*, 31–38.
- [44] A. W. Peters, Z. Li, O. K. Farha, J. T. Hupp, *ACS Nano* **2015**, *9*, 8484–8490.
- [45] T. Schwob, R. Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15175–15179.
- [46] C.-W. Kung, J. E. Mondloch, T. C. Wang, W. Bury, W. Ho, B. M. Klahr, R. C. Klet, M. J. Pellin, O. K. Farha, J. T. Hupp, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 28223–28230.
- [47] Y. Zhang, L. Du, X. Liu, Y. Ding, *New J. Chem.* **2018**, *42*, 9110–9115.
- [48] R. Gaur, L. Mishra, M. A. Siddiqi, B. Atakan, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 33785–33805.
- [49] A. Schneider, N. Popovska, F. Holzmann, H. Gerhard, C. Topf, U. Zenneck, *Chem. Vap. Depos.* **2005**,

- 11, 99–105.
- [50] I. Riess, *Solid State Ionics* **2003**, *157*, 1–17.
- [51] S. Park, H. Kim, K. Kim, S. Min, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 203–209.
- [52] G. R. Harp, S. S. P. Parkin, *Thin Solid Films* **1996**, *288*, 315–324.
- [53] I. Zhitomirsky, *Mater. Lett.* **1998**, *33*, 305–310.
- [54] A. D. Berry, D. J. Brown, R. Kaplan, E. J. Cukauskas, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1986**, *4*, 215–218.
- [55] Q. Wang, J. G. Ekerdt, D. Gay, Y. M. Sun, J. M. White, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 1380–1382.
- [56] V. Y. Vasilyev, K. P. Mogilnikov, Y. W. Song, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2008**, *11*, D89–D93.
- [57] A. F. Bykov, N. B. Morozova, I. K. Igumenov, S. V. Sysoev, *J. Therm. Anal.* **1996**, *46*, 1551–1565.
- [58] T. Aoyama, M. Kiyotoshi, S. Yamazaki, K. Eguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1999**, *38*, 2194–2199.
- [59] G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 6146–6147.
- [60] T. Aoyama, K. Eguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1999**, *38*, L1134–L1136.
- [61] T. Nabatame, M. Hiratani, M. Kadoshima, Y. Shimamoto, Y. Matsui, Y. Ohji, I. Asano, T. Fujiwara, T. Suzuki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2000**, *39*, L1188–L1190.
- [62] A. Tuchscherer, C. Georgi, N. Roth, D. Schaarschmidt, T. Rüffer, T. Waechtler, S. E. Schulz, S. Oswald, T. Gessner, H. Lang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 4867–4876.
- [63] A. Schneider, N. Popovska, I. Jipa, B. Atakan, M. A. Siddiqi, R. Siddiqui, U. Zenneck, *Chem. Vap. Depos.* **2007**, *13*, 389–395.
- [64] Y. H. Song, Y. L. Chen, Y. Chi, C. S. Liu, W. L. Ching, J. J. Kai, R. S. Chen, Y. S. Huang, A. J. Carty, *Chem. Vap. Depos.* **2003**, *9*, 162–169.
- [65] R. G. Gordon, H. Li, T. Aaltonen, B. S. Lim, Z. Li, *Open Inorg. Chem. J.* **2008**, *2*, 11–17.
- [66] G. Van Koten, K. Vrieze, *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *21*, 151–239.
- [67] L. H. Staal, L. H. Polm, K. Vrieze, F. Ploeger, C. H. Stam, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3590–3597.
- [68] H. Tom Dieck, W. Kollvitz, I. Kleinwächter, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2685–2691.
- [69] H. Tom Dieck, W. Kollvitz, I. Kleinwächter, *Organometallics* **1986**, *5*, 1449–1457.
- [70] G. Winkhaus, H. Singer, *J. Org. Chem.* **1967**, *7*, 487–491.
- [71] E. Werner, H. Werner, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3781–3795.
- [72] J. Gatineau, C. Lansalot-Matras, *Method for the Deposition of a Ruthenium Containing Film Using Diazadiene Ruthenium(0) Precursors*, **2012**, WO2013/117955A1.
- [73] W. S. Han, S. Y. Kim, W. Koh, *Novel Ruthenium Compound, Preparation Method Therefor, Precursor Composition for Film Deposition Containing Same, and Method for Depositing Film by Using Same*, **2009**, US 2017/0226638 A1.
- [74] T. M. Cameron, X. Chongying, A. G. Dipasquale, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2008**, *27*, 1596–1604.
- [75] A. C. Lamb, Z. Wang, T. M. Cook, B. Sharma, S. J. Chen, Z. Lu, C. A. Steren, Z. Lin, Z. L. Xue, *Polyhedron* **2016**, *103*, 2–14.

- [76] M. P. Coles, D. C. Swenson, R. F. Jordan, V. G. Young, *Organometallics* **1997**, *16*, 5183–5194.
- [77] C. Grundmann, A. Kreutzberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2839–2843.
- [78] S. E. Pulz, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2018**.
- [79] R. F. Smith, R. R. Soelch, T. P. Feltz, M. J. Martinelli, S. M. Geer, *J. Heterocycl. Chem.* **1981**, *18*, 319–325.
- [80] W. Schorn, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2012**.
- [81] A. Pinner, F. Klein, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **1878**, *11*, 4–11.
- [82] F. E. Jernigan, N. A. Sieracki, M. T. Taylor, A. S. Jenkins, S. E. Engel, B. W. Rowe, F. A. Jové, G. P. A. Yap, E. T. Papish, G. M. Ferrence, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 360–362.
- [83] W. Schorn, S. E. Pulz, *Nicht-Veröffentlichte Arbeiten*, **2018**.
- [84] P. J. Christen, L. M. Van der Linde, F. N. Hooge, *Recueil* **1959**, *78*, 161–172.
- [85] H. F. Schröder, J. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *451*, 158–174.
- [86] R. Weisbarth, M. Jansen, *Z. Krist. NCS* **2002**, *217*, 94.
- [87] G. M. Kosolapoff, R. M. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5466–5467.
- [88] K. Moedritzer, L. Maier, L. C. D. Groenweghe, *J. Chem. Eng. Data* **1962**, *7*, 307–310.
- [89] H. Schumann, Bachelorarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2013**.
- [90] V. Raab, J. Kipke, R. M. Gschwind, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1682–1693.
- [91] M. Horikawa, N. Akai, A. Kawai, K. Shibuya, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 3280–3287.
- [92] T. Rodima, I. Kaljurand, A. Pihl, V. Mäemets, I. Leito, I. A. Koppel, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1873–1881.
- [93] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, *12*, 1–19.
- [94] J. R. Cronin, S. Pizzarello, W. E. Gandy, *Anal. Biochem.* **1979**, *93*, 174–179.
- [95] J. M. Kliegman, R. K. Barnes, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 2555–2560.
- [96] C. R. Child, S. Kealey, H. Jones, P. W. Miller, A. J. P. White, A. D. Gee, N. J. Long, *Dalt. Trans.* **2011**, *40*, 6210–6215.
- [97] T. Mino, Y. Shirae, Y. Sasai, M. Sakamoto, T. Fujita, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6834–6839.
- [98] O. J. Scherer, G. Schnabl, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 2996–3004.
- [99] *PDF-Nummer 15-0806, Natl. Bur. Stand Monogr.* **1966**, *25*, 10.
- [100] A. R. Sadique, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6349–6355.
- [101] J. M. Lin, B. S. Huang, Y. F. Guan, Z. Q. Liu, D. Y. Wang, W. Dong, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 329–336.
- [102] L. Pauling, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1976**, *73*, 4290–4293.
- [103] H. Li, D. B. Farmer, R. G. Gordon, Y. Lin, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, D642–D647.
- [104] D. H. Gibson, W. L. Hsu, A. L. Steinmetz, B. V. Johnson, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *208*, 89–102.
- [105] S. Ogawa, J. Gatineau, *Ruthenium and Osmium Precursor Synthesis Method*, **2007**, WO2009057064A2.
- [106] W. Manocht, J. König, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1924**, *57*, 2130–2133.

- [107] M. J. Cleare, W. P. Griffith, *J. Chem. Soc. A* **1962**, 372–380.
- [108] D. Mulhern, Y. Lan, S. Brooker, J. F. Gallagher, H. Görls, S. Rau, J. G. Vos, *Inorganica Chim. Acta* **2006**, *359*, 736–744.
- [109] P. A. Anderson, G. B. Deacon, K. H. Haarmann, F. R. Keene, T. J. Meyer, D. A. Reitsma, B. W. Skelton, G. F. Strouse, N. C. Thomas, J. A. Treadway, et al., *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6145–6157.
- [110] P. Teulon, J. Roziere, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *214*, 391–397.
- [111] S. Merlino, G. Montagnoli, *Acta Cryst.* **1968**, *B24*, 424–429.
- [112] M. Jakonen, P. Hirva, T. Nivajärvi, M. Kallinen, M. Haukka, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 3497–3508.
- [113] M. Cernohorsky, *Acta Cryst.* **1960**, *13*, 823–826.
- [114] R. D. Adams, T. S. Barnard, J. E. Cortopassi, W. Wu, Z. Li, J. R. Shapley, K. Lee, *Inorg. Synth.* **1998**, *32*, 280–284.
- [115] O. A. M. Ali, A. K. Abu Al-Nasr, R. M. Ramadan, *J. Taibab Univ. Sci.* **2014**, *8*, 258–264.
- [116] M. Ogasawara, S. A. Macgregor, W. E. Streib, K. Folting, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10189–10199.
- [117] Y. Yamaguchi, H. Nagashima, *Organometallics* **2000**, *19*, 725–727.
- [118] U. Kölle, J. Kossakowski, G. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 773–774.
- [119] U. Kölle, J. Kossakowski, G. Raabe, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 839–840.
- [120] U. Kölle, C. Rietmann, G. Raabe, *Organometallics* **1997**, *16*, 3273–3281.
- [121] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515.
- [122] T. Krüger, K. Vorndran, T. Linker, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12082–12091.
- [123] R. García-Álvarez, F. J. Suárez, J. Díez, P. Crochet, V. Cadierno, A. Antiñolo, R. Fernández-Galán, F. Carrillo-Hermosilla, *Organometallics* **2012**, *31*, 8301–8311.
- [124] H. J. Krentzien, M. J. Clarke, H. Taube, *Bioinorg. Chem.* **1975**, *4*, 143–151.
- [125] G. Jia, D. W. Meek, J. C. Gallucci, *Organometallics* **1990**, *9*, 2549–2555.
- [126] A. Castellanos, J. A. Ayllon, S. Sabo-Étienne, B. Donnadieu, B. Chaudret, W. Yao, K. Kavallieratos, R. H. Crabtree, *Mol. Inorg. Chem.* **1999**, *2*, 359–368.
- [127] S. D. Ittel, C. A. Tolman, A. D. English, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7577–7585.
- [128] M. Hirano, H. Kobayashi, T. Ueda, Y. Hiroi, R. Abe, N. Komine, A. L. Colebatch, M. A. Bennett, *Organometallics* **2018**, *37*, 1092–1102.
- [129] J. Soleimannejad, C. White, *Organometallics* **2005**, *24*, 2538–2541.
- [130] J. Yang, K. Li, J. Feng, R. G. Gordon, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 12098–12106.
- [131] L. E. Heim, S. Vallazza, D. van der Waals, M. H. G. Precht, *Green Chem.* **2016**, *18*, 1469–1474.
- [132] M. A. Bennett, H. Neumann, M. Thomas, X. Q. Wang, P. Pertici, P. Salvadori, G. Vitulli, *Organometallics* **1991**, *10*, 3237–3245.
- [133] G. Vitulli, P. Pertici, P. Salvadori, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans* **1984**, 2255–2257.

- [134] N. Panziera, P. Pertici, I. Fratoddi, A. La Groia, M. V. Russo, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2648–2656.
- [135] P. Pertici, A. Verrazzani, E. Pitzalis, A. M. Caporusso, G. Vitulli, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *621*, 246–253.
- [136] P. Pertici, A. Verrazzani, G. Vitulli, R. Baldwin, M. A. Bennett, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *551*, 37–47.
- [137] M. van Wijnkoop, P. P. M. de Lange, H. W. Frühauf, K. Vrieze, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Organometallics* **1995**, *14*, 4781–4791.
- [138] F. Hartl, M. P. Aarnts, H. A. Nieuwenhuis, J. van Slageren, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *230*, 107–125.
- [139] R. Harada, T. Shigetomi, T. Ishizaka, T. Aoyama, *Chemical Vapour Deposition Raw Material Including Organoruthenium Compound and Chemical Deposition Method Using the Chemical Vapour Deposition Raw Material*, **2018**, US 2018/0258526 A1.
- [140] J. G. Aston, J. L. Wood, T. P. Zolki, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 6202–6204.
- [141] F. Stoffelbach, R. Poli, S. Maria, P. Richard, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3133–3143.
- [142] Y. Ura, M. Shiotsuki, K. Sadaoka, T. Suzuki, T. Kondo, T. Mitsudo, *Organometallics* **2003**, *22*, 1863–1867.
- [143] H. Sun, F. Zaera, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 23585–23595.
- [144] M. M. Thackeray, *Prog. Solid State Chem.* **1997**, *25*, 1–71.
- [145] S. Wen-bin, K. Durose, A. W. Brinkman, B. K. Tanner, *Mater. Chem. Phys.* **1997**, *47*, 75–77.
- [146] T. Nakamura, R. Tai, T. Nishimura, K. Tachibana, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, C584–C587.
- [147] G. N. Pain, N. Bharatula, G. I. Christiansz, M. H. Kibel, M. S. Kwietniak, C. Sandford, T. Warminski, R. S. Dickson, R. S. Rowe, K. McGregor, et al., *J. Cryst. Growth* **1990**, *101*, 208–210.
- [148] D. K. Russell, I. M. T. Davidson, A. M. Ellis, G. P. Mills, M. Pennington, I. M. Povey, J. B. Raynor, S. Saydam, *Chem. Vap. Depos.* **1998**, *4*, 103–107.
- [149] B. B. Burton, F. H. Fabreguette, S. M. George, *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 5658–5665.
- [150] T. Maruyama, O. Yoshinori, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 3137–3141.
- [151] Y. Au, Y. Lin, H. Kim, E. Beh, Y. Liu, R. G. Gordon, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, D341–D345.
- [152] A. P. C. Prati, F. R. D. Traina, *Sci. Total Environ.* **1990**, *93*, 107–114.
- [153] H. Frumkin, G. Solomon, *Am. J. Ind. Med.* **1997**, *31*, 107–115.
- [154] C. Ni, J. C. Fetting, G. J. Long, P. P. Power, *Dalt. Trans.* **2010**, *39*, 10664–10670.
- [155] S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesivilla, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Commun.* **1983**, 1128–1129.
- [156] R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Power, S. C. Shoner, *Organometallics* **1988**, *7*, 1801–1806.
- [157] Y. Au, Y. Lin, R. G. Gordon, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, D248–D253.
- [158] R. G. Gordon, H. Kim, Y. Au, H. Wang, B. Harish, Y. Liu, D. K. Lee, Y. Lin, *Adv. Met. Conf.* **2008**.
- [159] B. S. Lim, A. Rahtu, J. S. Park, R. G. Gordon, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7951–7958.
- [160] K. Shalini, G. N. Subbanna, S. Chandrasekaran, S. A. Shivashankar, *Thin Solid Films* **2003**, *424*, 56–60.
- [161] F. Senocq, F.-D. Duminica, F. Maury, T. Delsol, C. Vahlas, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, G1025–G1031.
- [162] D. V. Baxter, M. H. Chisholm, G. J. Gama, A. L. Hector, I. P. Parkin, *Chem. Vap. Depos.* **1995**, *1*, 49–51.

- [163] R. Feurer, M. Larhafi, R. Morancho, R. Calsou, *Thin Solid Films* **1988**, *167*, 195–202.
- [164] B. Pal, M. Sharon, *Thin Solid Films* **2000**, *379*, 83–88.
- [165] E. A. Owen, G. I. Williams, *J. Sci. Instrum.* **1954**, *31*, 49–54.
- [166] V. Krisyuk, A. N. Gleizes, L. Aloui, A. Turgambaeva, B. Sarapata, N. Prud’Homme, F. Senocq, D. Samélor, A. Zielinska-lipiec, D. de Caro, et al., *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, D454–D461.
- [167] T. Kada, M. Ishikawa, H. Machida, A. Ogura, Y. Ohshita, K. Soai, *J. Cryst. Growth* **2005**, *275*, e1115–e1119.
- [168] D. Tonneau, G. Auvert, Y. Pauleau, *J. Appl. Phys.* **1989**, *66*, 165–168.
- [169] L. Brissonneau, C. Vahlas, *Chem. Vap. Depos.* **1999**, *5*, 135–142.
- [170] X. Ni, Q. Zhao, F. Zhou, H. Zheng, J. Cheng, B. Li, *J. Cryst. Growth* **2006**, *289*, 299–302.
- [171] R. L. Van Hemert, L. B. Spendlove, R. E. Sievers, *J. Electrochem. Soc.* **1965**, *112*, 1123–1126.
- [172] L. Brissonneau, C. Vahlas, *Ann. Chim. Sci. des Mater.* **2000**, *25*, 81–90.
- [173] D. Gao, J. Zhang, T. Wang, W. Xiao, K. Tao, D. Xue, J. Ding, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 17363–17369.
- [174] H. E. Swanson, E. Tatge, *Nat. Bur. Stand. (U.S.), Circ* **1953**, *359*.
- [175] A. Taylor, *J. Inst. Met.* **1950**, *77*, 585.
- [176] Z. Yuan, R. J. Puddephatt, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 51–54.
- [177] J. E. Gozum, D. M. Pollina, J. A. Jensen, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2688–2689.
- [178] Y. Zhang, S. W.-K. Choi, R. J. Puddephatt, *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, *119*, 9295–9296.
- [179] D. A. Heredia, E. L. Larghi, T. S. Kaufman, *European J. Org. Chem.* **2016**, 1397–1404.
- [180] P. C. Andricacos, C. Uzoh, J. O. Dukovic, J. Horkans, H. Deligianni, *IBM J. Res. Dev.* **1998**, *42*, 567–574.
- [181] P. G. Gordon, A. Kurek, S. T. Barry, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2015**, *4*, N3188–N3197.
- [182] V. L. Young, D. F. Cox, M. E. Davis, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1701–1709.
- [183] P. F. Hsu, Y. Chi, T. W. Lin, C. S. Liu, A. J. Carty, S. M. Peng, *Chem. Vap. Depos.* **2001**, *7*, 28–31.
- [184] Z. Li, A. Rahtu, R. G. Gordon, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, C787–C794.
- [185] J. P. Coyle, W. H. Monillas, G. P. A. Yap, S. T. Barry, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 683–689.
- [186] J. Rickerby, J. H. G. Steinke, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1525–1549.
- [187] V. C. Gibson, C. Redshaw, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 961–964.
- [188] V. C. Gibson, C. Redshaw, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *952*, 1014–1017.
- [189] M. R. J. Elsegood, C. Redshaw, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3530–3534.
- [190] H. E. Swanson, H. F. McMurdie, M. C. Morris, E. H. Evans, B. Paretzkin, *Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns*, U.S. Departement of Commerce, National Bureau of Standards, Washington D.C., **1953**.
- [191] M. Müller, Bachelorarbeit, Marburg, **2011**.
- [192] K. Tennakone, G. R. R. A. Kumara, I. R. M. Kottegoda, V. P. S. Perera, *Chem. Commun.* **1999**, 15–16.
- [193] S. H. Liao, H. J. Jhuo, P. N. Yeh, Y. S. Cheng, Y. L. Li, Y. H. Lee, S. Sharma, S. A. Chen, *Sci. Rep.* **2014**, *383*

4, 6813.

- [194] W.-C. Shih, M.-S. Wu, *J. Cryst. Growth* **1994**, *137*, 319–325.
- [195] K. S. Weißenrieder, J. Müller, *Thin Solid Films* **1997**, *300*, 30–41.
- [196] P. Dahan, V. Fleurov, P. Thurian, R. Heitz, A. Hoffmann, I. Broser, *J. Phys. Condens. Matter* **1998**, *10*, 2007–2019.
- [197] B. S. Jain, T. T. Kodas, M. Hampden-Smith, *Chem. Vap. Depos.* **1998**, *4*, 51–59.
- [198] H. Sato, T. Minami, T. Miyata, S. Takata, M. Ishii, *Thin Solid Films* **1994**, *246*, 65–70.
- [199] A. Gulino, F. Castelli, P. Dapporto, P. Rossi, I. Fragalà, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 548–554.
- [200] M. A. Malik, P. O'Brien, *Polyhedron* **1997**, *16*, 3593–3599.
- [201] E. Maile, R. A. Fischer, *Chem. Vap. Depos.* **2005**, *11*, 409–414.
- [202] K. Schütte, H. Meyer, C. Gemel, J. Barthel, R. A. Fischer, C. Janiak, *Nanoscale* **2014**, *6*, 3116–3126.
- [203] A. P. Milanov, R. A. Fischer, A. Devi, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11405–11416.
- [204] P. I. Djurovich, R. J. Watts, *J. Chem. Educ.* **1993**, *70*, 497.
- [205] A. D. Berry, D. K. Gaskill, R. T. Holm, E. J. Cukauskas, R. Kaplan, R. L. Henry, *Appl. Phys. Lett.* **1988**, *52*, 1743–1745.
- [206] R. Salhi, H. Roussel, P. Chaudouët, R. Maalej, M. Fourati, J. L. Deschanvres, *Chem. Vap. Depos.* **2011**, *17*, 93–97.
- [207] J. Niinistö, M. Putkonen, L. Niinistö, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2953–2958.
- [208] D. H. Triyoso, R. I. Hegde, J. M. Grant, J. K. Schaeffer, D. Roan, B. E. White, P. J. Tobin, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **2005**, *23*, 288.
- [209] S. Katagiri, N. Ishizawa, F. Marumo, *Powder Diffr.* **1993**, *8*, 60.
- [210] J. Schläfer, D. Graf, G. Fornalczyk, A. Mettenbörger, S. Mathur, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 5422–5429.
- [211] M. Mogensen, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, *Solid State Ionics* **2000**, *129*, 63–94.
- [212] A. Trovarelli, *Catal. Rev.* **1996**, *38*, 439–520.
- [213] R. G. Schwab, R. A. Steiner, G. Mages, H. Beie, *Thin Solid Films* **1992**, *207*, 283–287.
- [214] S. Guo, H. Arwin, S. N. Jacobsen, K. Järrendahl, U. Helmersson, *J. Appl. Phys.* **1995**, *77*, 5369–5376.
- [215] A. Trovarelli, C. De Leitenburg, M. Boaro, G. Dolcetti, *Catal. Today* **1999**, *50*, 353–367.
- [216] E. L. Brosha, R. Mukundan, D. R. Brown, F. H. Garzon, J. H. Visser, *Solid State Ionics* **2002**, *148*, 61–69.
- [217] S. Park, J. M. Vohs, R. J. Gorte, *Nature* **2000**, *404*, 265–267.
- [218] J. Gerblinger, W. Lohwasser, U. Lampe, H. Meixner, *Sensors Actuators B* **1995**, *26*, 93–96.
- [219] G. Fang, Z. Liu, C. Liu, K. -I. Yao, *Sensors Actuators B* **2000**, *66*, 46–48.
- [220] Z. Lu, R. Hiskes, S. A. DiCarolis, A. Nel, R. K. Route, R. S. Feigelson, *J. Cryst. Growth* **1995**, *156*, 227–234.
- [221] M. Becht, T. Morishita, *Chem. Vap. Depos.* **1996**, *2*, 191–197.

- [222] J. Päiväsäari, M. Putkonen, L. Niinistö, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1828–1832.
- [223] S. Suh, J. Guan, L. A. Mínea, J. S. M. Lehn, D. M. Hoffman, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1667–1673.
- [224] R. Pallem, C. Dussarrat, W. Noh, *Preparation of Cerium-Containing Precursors and Deposition of Cerium-Containing Films*, **2014**, US8809849B2.
- [225] H. C. Aspinall, J. Bacsá, A. C. Jones, J. S. Wrench, K. Black, P. R. Chalker, P. J. King, P. Marshall, M. Werner, H. O. Davies, et al., *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11644–11652.
- [226] A. R. Crozier, A. M. Bienfait, C. Maichle-Mössmer, K. W. Törnroos, R. Anwender, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 87–89.
- [227] D. Schneider, T. Spallek, C. Maichle-Mössmer, K. W. Törnroos, R. Anwender, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 14763–14766.
- [228] U. J. Williams, P. J. Carroll, E. J. Schelter, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 6338–6345.
- [229] Y. Qiao, D. C. Sergentu, H. Yin, A. V. Zabula, T. Cheisson, A. McSkimming, B. C. Manor, P. J. Carroll, J. M. Anna, J. Autschbach, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 4588–4595.
- [230] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, Walther de Gruyter Berlin, **2007**.
- [231] J. Päiväsäari, C. L. Dezelah, D. Back, H. M. El-Kaderi, M. J. Heeg, M. Putkonen, L. Niinistö, C. H. Winter, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4224.
- [232] P. Dröse, C. G. Hrib, S. Blaurock, F. T. Edelmann, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2010**, *E66*, m1474.
- [233] P. Dröse, S. Blaurock, C. G. Hrib, L. Hilfert, F. T. Edelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 186–189.
- [234] D. Grier, G. McCarthy, *North Dakota State University*, Fargo, North Dakota (USA), ICDD Grant-in-Aid, **1991**.
- [235] O. Bayer (I. G. Farbenindustrie AG), *Verfahren Zur Herstellung von Polyurethanen Bzw. Polyharnstoffen*, **1937**, DE 728981.
- [236] O. Bayer, *Angew. Chemie* **1947**, *59*, 257–288.
- [237] D. Dieterich, *Chemie unserer Zeit* **1990**, *24*, 135–142.
- [238] BASF SE, *Presseinformation P291/13*, **2013**.
- [239] BASF SE, *Presse-Information P322-15*, **2015**.
- [240] BASF SE, *Presseinformation P112/18*, **2018**.
- [241] W. Hentschel, *Notizen* **1884**, *17*, 1284–1289.
- [242] F. Paul, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *203*, 269–323.
- [243] F. Ragaini, *Dalt. Trans.* **2009**, 6251–6266.
- [244] D. J. Diaz, A. K. Darko, L. McElwee-White, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *2007*, 4453–4465.
- [245] A. Orejón, A. Castellanos, P. Salagre, S. Castellón, C. Claver, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 764–768.
- [246] A. Orejón, A. M. Masdeu-Bultó, P. Salagre, S. Castellón, C. Claver, A. Padilla, B. Almena, F. L. Serrano, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 8032–8036.
- [247] V. L. K. Valli, H. Alper, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3778–3779.
- [248] Y. Watanabe, Y. Tsuji, R. Takeuchi, N. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 3343–3348.

- [249] F. Ferretti, F. Ragaini, R. Lariccia, E. Gallo, S. Cenini, *Organometallics* **2010**, *29*, 1465–1471.
- [250] P. Wehman, V. E. Kaasjager, W. G. J. Delange, F. Hartl, P. C. J. Kamer, P. Vanleeuwen, J. Fraanje, K. Goubitz, *Organometallics* **1995**, *14*, 3751–3761.
- [251] S. B. Halligudi, K. N. Bhatt, N. H. Khan, R. I. Kurashy, K. Venkatsubramanian, *Polyhedron* **1996**, *15*, 2093–2101.
- [252] R. Santi, A. M. Romano, F. Panella, C. Santini, *J. Mol. Catal. A Chem.* **1997**, *127*, 95–99.
- [253] E. Gallo, F. Ragaini, S. Cenini, F. Demartin, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *586*, 190–195.
- [254] J. Skupíńska, M. Karpíńska, L. Wachowski, M. Hofman, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2004**, *82*, 311–316.
- [255] H. Teitz, K. Unverferth, K. Schwetlick, *Z. Chem.* **1980**, *20*, 411–412.
- [256] S. P. Gupte, R. V. Chaljdhari, *J. Mol. Catal.* **1984**, *24*, 197–210.
- [257] F. J. Weigert, *J. Org. Chem* **1973**, *38*, 1316–1319.
- [258] F. Ragaini, S. Cenini, A. Fumagalli, C. Crotti, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *428*, 401–408.
- [259] S. Cenini, F. Ragaini, M. Pizzotti, F. Porta, G. Mestroni, E. Alessio, *J. Mol. Catal.* **1991**, *64*, 179–190.
- [260] C. V. Rode, S. P. Gupte, R. V. Chaudhari, C. D. Pirozhkov, A. L. Lapidus, *J. Mol. Catal.* **1994**, *91*, 195–206.
- [261] T. Mizuno, H. Alper, *J. Mol. Catal. A Chem.* **1997**, *121*, 119–122.
- [262] S. M. Islam, D. Mal, B. K. Palit, C. R. Saha, *J. Mol. Catal. A Chem.* **1999**, *142*, 169–181.
- [263] S. Cenini, M. Pizzotti, C. Crotti, F. Ragaini, F. Porta, *J. Mol. Catal.* **1988**, *49*, 59–69.
- [264] D. K. Mukherjee, B. K. Palit, C. R. Saha, *J. Mol. Catal.* **1994**, *91*, 19–30.
- [265] J. D. Gargulak, A. J. Berry, M. D. Noiro, W. L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8933–8945.
- [266] J. D. Gargulak, W. L. Gladfelter, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 253–257.
- [267] J. D. Gargulak, W. L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3792–3800.
- [268] F. Ragaini, S. Cenini, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2000**, *161*, 31–38.
- [269] W. B. Hardy, R. P. Bennett, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 961–962.
- [270] R. E. Buckles, L. A. McGrew, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3582–3586.
- [271] M. Modesti, A. Lorenzetti, *Eur. Polym. J.* **2001**, *37*, 949–954.
- [272] M. Döring, T. Waldbach, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **1989**, *577*, 93–101.
- [273] T. Niimi, T. Uchida, R. Irie, T. Katsuki, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 79–88.
- [274] T. Niimi, T. Uchida, R. Irie, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 3647–3651.
- [275] E. Eichhorn, A. Rieker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 810–817.
- [276] F. Benedini, M. Nali, B. Rindone, S. Tollari, S. Cenini, G. La Monica, F. Porta, *J. Mol. Catal.* **1986**, *34*, 155–161.
- [277] G. Maddinelli, M. Nali, B. Rindone, S. Tollari, S. Cenini, G. L. Monica, F. Porta, *J. Mol. Catal.* **1987**, *39*, 71–77.

- [278] A. Bassoli, B. Rindone, S. Tollari, F. Chioccare, *J. Mol. Catal.* **1990**, *60*, 41–48.
- [279] E. Bolzacchini, S. Meinardi, M. Orlandi, B. Rindone, *J. Mol. Catal. A Chem.* **1996**, *111*, 281–287.
- [280] M. Gasperini, F. Ragaini, C. Remondini, A. Caselli, S. Cenini, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4517–4529.
- [281] A. Jacob, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2010**.
- [282] M. Harrer, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2012**.
- [283] F. Ragaini, M. Gasperini, S. Cenini, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 63–71.
- [284] M. Gasperini, F. Ragaini, S. Cenini, E. Gallo, S. Fanatauzzi, *Appl. Organomet. Chem.* **2007**, *21*, 782–787.
- [285] F. Ragaini, C. Cognolato, M. Gasperini, S. Cenini, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2003**, *42*, 2886–2889.
- [286] P. Wehman, L. Borst, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 13–21.
- [287] P. Wehman, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Mol. Catal. A Chem.* **1996**, *112*, 23–36.
- [288] M. Gasperini, F. Ragaini, C. Cazzaniga, S. Cenini, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 105–120.
- [289] C. Srivnavit, D. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5777–5783.
- [290] P. E. Aranha, M. P. dos Santos, S. Romera, E. R. Dockal, *Polyhedron* **2007**, *26*, 1373–1382.
- [291] M. A. Hitchman, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1985–1993.
- [292] W.-B. Yuan, H.-Y. Wang, J.-F. Du, S.-W. Chen, Q. Zhang, *Acta Crystallogr.* **2006**, *E62*, m3504–m3505.
- [293] C. Prinzisky Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2016**.
- [294] D. F. Rohrbach, W. R. Heineman, E. Deutsch, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2536–2542.
- [295] A. P. Komin, M. Carmack, *J. Heterocycl. Chem.* **1976**, *13*, 13–22.
- [296] J. Cheng, K. Wei, X. Ma, X. Zhou, H. Xiang, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 16552–16563.
- [297] D. Marinescu, A. Nicolae, M. B. R. Olar, E. E. Iorgulescu, C. Ciomaga, *An. Univ. Bucuresti Chim.* **2002**, *11*, 57–62.
- [298] H. Naeimi, Z. S. Nazifi, *Russ. Chem. Bull.* **2015**, *64*, 1814–1818.
- [299] S. Narang, R. Mehta, S. N. Upadhyay, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 3967–3973.
- [300] L. G. Marzilli, P. A. Marzilli, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1374–1378.
- [301] J.-L. Ma, Z.-L. You, Z.-D. Liu, H.-L. Zhu, *Acta Cryst.* **2004**, *E60*, m817–m818.
- [302] A. H. Kianfar, W. A. K. Mahmood, M. Dinari, M. H. Azarian, F. Z. Khafri, *Spectrochim. Acta, Part A* **2014**, *127*, 422–428.
- [303] K. K. Bania, R. C. Deka, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 11663–11678.
- [304] P. Jerome, G. Kausalya, T. Daniel Thangadurai, R. Karvembu, *Catal. Commun.* **2016**, *75*, 50–54.
- [305] R. H. Bailes, M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1886–1893.
- [306] S. C. Chang, J. K. H. Ma, J. T. Wang, N. C. Li, *J. Coord. Chem.* **1972**, *2*, 31–38.
- [307] M. Dey, S. Dutta, B. Sarma, R. C. Deka, N. Gogoi, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 753–756.
- [308] T. J. Giordano, G. J. Palenik, R. C. Palenik, D. A. Sullivan, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2445–2450.

- [309] F. B. Tamboura, M. Diop, M. Gaye, A. S. Sall, A. H. Barry, T. Jouini, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 1004–1010.
- [310] S. Naskar, D. Mishra, S. K. Chattopadhyay, M. Corbella, A. J. Blake, *Dalt. Trans.* **2005**, 2428–2435.
- [311] A. K. Bar, C. Pichon, N. Gogoi, C. Duhayon, S. Ramasesha, J.-P. Sutter, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3616–3619.
- [312] C. C. Gatto, E. S. Lang, A. Kupfer, A. Hagenbach, D. Wille, U. Abram, *Z. Anorg. Chem.* **2004**, *630*, 735–741.
- [313] U. Abram, C. C. Gatto, E. Bonfada, E. S. Lang, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 461–463.
- [314] B. R. Thorat, R. K. Jagtap, P. Pansare, D. Shelke, R. G. Atram, R. S. Yamgar, *Heterocycl. Lett.* **2014**, *4*, 41–53.
- [315] W. L. F. Armarego, C. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, **2012**.
- [316] J. Sundermeyer, W. Schorn, R. Karch, *Metal Complexes with N-Amidinate Ligands*, **2011**, WO2012113761A1.
- [317] J. M. Fraile, N. Garcia, C. I. Herrerias, J. A. Mayoral, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 436–443.
- [318] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [319] M. R. Willcott, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13180–13180.
- [320] T. Blackmore, J. D. Cotton, M. I. Bruce, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2931.
- [321] E. O. Hall, J. Crangle, *Acta Crystallogr.* **1957**, *10*, 240–241.
- [322] Z. Xia, F. Dengke, W. Handong, L. Zhipan, *Purification Method of 3,4-Diamino-1,2,5-Thiadiazole*, **2015**, CN105061360 A.
- [323] B. K. Maiti, H. Görls, O. Klobes, W. Imhof, *Dalt. Trans.* **2010**, *39*, 5713–5720.
- [324] M. P. Coles, D. C. Swenson, R. F. Jordan, V. G. Young, *Organometallics* **1997**, *16*, 5183–5194.
- [325] K. Schlechter, *Dissertation - Unveröffentlichte Ergebnisse*, Philipps-Universität Marburg, **2018**.
- [326] S. Meftah, R. Yazdanparast, *Iran. J. Chemisrty Chem. Eng.* **2013**, *32*, 67–75.
- [327] D. F. Rohrbach, W. R. Heineman, E. Deutsch, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2536–2542.
- [328] H. Schumann, Masterarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2015**.
- [329] Bruker AXS Inc., *Saint, APEX2*, Madison/Wisconsin, USA, **2012**.
- [330] Bruker AXS Inc., *APEX3*, Madison/Wisconsin, USA, **2015**.
- [331] Stoe, Cie, S. & C. GmbH, *X-Area*, Darmstadt, Germany, **2011**.
- [332] J. Koziskova, F. Hahn, J. Richter, J. Kožíšek, *LANA*, **2016**.
- [333] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 343–350.
- [334] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115–119.
- [335] M. C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, M. Mallamo, A. Mazzone, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 357–361.

-
- [336] M. C. Burla, R. Caliendo, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Cuocci, C. Giacovazzo, M. Mallamo, A. Mazzone, G. Polidori, *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, *48*, 306–309.
- [337] L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Cryst.* **2007**, *40*, 786–790.
- [338] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2015**, *71*, 3–8.
- [339] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- [340] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
- [341] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837–838.
- [342] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, *39*, 453–457.
- [343] A. L. Spek, *Acta Crystallogr.* **2009**, *D65*, 148–155.
- [344] F. H. Allen, O. Johnson, G. P. Shields, B. R. Smith, M. Towler, *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, *37*, 335–338.
- [345] K. Brandenburg, H. Putz, *Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization*, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **2012**.
- [346] “Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D,” can be found under <http://www.jmol.org/>, **2018**.
- [347] M. Szabo, Bachelorarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2017**.
- [348] M. Schmitt, Bachelorarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2017**.
- [349] T. Hensel, Bachelorarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2017**.
- [350] D. Pla, C. Jimenez, M. Burriel, *Adv. Mater. Interfaces* **2017**, *4*, 1600974.